



SKRIPSI - TK 141581

**PEMBUATAN 1,2 PROPANDIOL DARI GLISEROL MELALUI
PROSES HIDROGENOLISIS MENGGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO
DENGAN METODE *CATALYTIC TRANSFER HYDROGENATION***

ANITA CAHYANINGRUM
NRP. 2315 105 021

FAJAR FIRSTYA ADAM
NRP. 2315 105 035

Dosen Pembimbing
Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D
NIP. 1977 05 29 2003 12 1002

Prida Novarita Trisanti., ST., MT.
NIP. 1983 11 14 2015 04 2002

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



SKRIPSI – TK 141581

**PEMBUATAN 1,2 PROPANDIOL DARI GLISEROL MELALUI
PROSES HIDROGENOLISIS MENGGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO
DENGAN METODE *CATALYTIC TRANSFER HYDROGENATION***

Anita Cahyaningrum
NRP. 2315 105 021

Fajar Firstya Adam
NRP. 2315 105 035

Dosen Pembimbing
Firman Kurniawansyah., ST., M.Eng.Sc., Ph.D
NIP. 1977 05 29 2003 12 1002

Prida Novarita Trisanti., ST., MT.
NIP. 1983 11 14 2015 04 2002

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

PEMBUATAN 1,2 PROPANDIOL DARI GLISEROL MELALUI PROSES HIDROGENOLISIS MENGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO DENGAN METODE *CATALYTIC TRANSFER HYDROGENATION*

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelara Sarjana Teknik Kimia pada Program Studi S-1
Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Disusun Oleh :

ANITA CAHYANINGRUM
FAJAR FIRSTYA ADAM

(2315 105 021)
(2315 105 035)

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Firman K, ST., M.Eng.Sc., Ph.D
(Pembimbing I)
2. Prida Novarita Trisanti., ST., MT.
(Pembimbing II)
3. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
(Penguji I)
4. Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST., MS.
(Penguji II)

[Signature]
.....

[Signature]
.....

[Signature]
.....

[Signature]
.....



PEMBUATAN 1,2 PROPANDIOL DARI GLISEROL MELALUI PROSES HIDROGENOLISIS MENGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO DENGAN METODE CATALYTIC TRANSFER HYDROGENATION

Nama Mahasiswa : Anita Cahyaningrum (2315 105 021)
Fajar Firstya Adam (2315 105 043)
Departemen : Teknik Kimia FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D
Prida Novarita Trisanti, ST., MT.

ABSTRAK

Cadangan minyak bumi yang semakin menipis menyebabkan semakin maraknya penggunaan Biodiesel sebagai bahan bakar alternatif. Disamping itu, proses pembuatan biodiesel ternyata menghasilkan produk samping berupa gliserol. Kebijakan pemerintah untuk meningkatkan penggunaan bahan bakar alternatif, menyebabkan terjadinya pelimpahan produk samping (gliserol) yang dihasilkan. Untuk menambah nilai jual dari gliserol, muncul beberapa alternative untuk merubah gliserol tersebut. Salah satunya adalah pembuatan 1,2 propandiol dengan hidrogenolisis gliserol dengan metode *Catalytic Transfer Hydrogenation*. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh penambahan 2-propanol sebagai larutan donor molekul hydrogen dan pengaruh waktu reaksi terhadap konversi serta selektivitas 1,2 propandiol. Campuran antara gliserol dengan 2-propanol sesuai dengan perbandingan mol masing-masing dimasukkan ke dalam reaktor yang telah berisi katalis Cu/ZnO selama 1,3,5,7,9, dan 11 jam dengan suhu operasi 220°C dan tekanan 20 bar. Produk yang keluar didinginkan secara mendadak dan *disentrifuge* untuk memisahkan padatan katalis dengan produk *liquid*. Katalis yang terpisah dianalisa dengan *X-Ray Diffraction* (XRD). Sedangkan produk *liquid* yang telah terpisah dengan padatan katalis dianalisa menggunakan Spektrofotometer

UV-VIS, *Gas Chromatography Mass Spectrophotometry* (GC-MS) dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa dengan bertambahnya 2-propanol, konversi yang dihasilkan semakin turun. Berdasarkan penelitian ini konversi tertinggi dihasilkan pada perbandingan mol gliserol dengan mol 2-propanol sebesar 1:1 dimana bernilai 32%. Sedangkan yield 1,2 propandiol semakin naik dengan semakin bertambahnya perbandingan mol yaitu pada perbandingan 1:2. Namun seiring bertambahnya waktu, konversi yang dihasilkan tidak memiliki perbedaan yang jauh untuk perbandingan mol 1:1 dan 1:2. Sedangkan yield 1,2 propandiol terus meningkat dengan bertambahnya waktu, yield tertinggi didapatkan pada perbandingan mol 1:2 selama 11 jam dengan nilai sebesar 0,14% (%v/v)

Keyword : Hidrogenolisis, *Catalytic Transfer Hydrogenation*, Gliserol, 1,2 Propandiol

***GLYCEROL HYDROGENOLYSIS TO 1,2
PROPANEDIOL USING Cu/ZnO CATALYST BY
CATALYTIC TRANSFER HYDROGENATION
METHOD***

Student Nama : Anita Cahyaningrum (2315 105 021)
Fajar Firstya Adam (2315 105 043)
Departement : Chemical Engineering
Advisor : Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D
Prida Novarita Trisanti, ST., MT.

ABSTRACT

An insufficiently of fossil fuels causing the positive trends to utilization the renewable feedstocks such as biodiesel. In addition, the process of making biodiesel generate glycerol as by product. Along with government's policy to increase the utilization of these alternative fuels, leads to the abundance of its by product (glycerol). In order to adding value of glycerol, several alternative appeared for "enhancing" these by products. One of them is hydrogenolysis glycerol to 1,2 propanediol by catalytic transfer hydrogenation method. The aim of this research is to investigate the effect of adding 2-propanol as a hydrogen donor solution and the effect of reaction time on conversion and selectivity of 1,2 propanediol. The mixture of glycerol and 2-propanol is poured into the reactor containing Cu/ZnO catalyst for 1,3,5,7,9, and 11 hours with an operating temperature of 220°C and initial pressure is 20 bar. The outlet product is cooled unexpectedly and centrifuged to separate the catalyst and the liquid product. Separate catalyst was analyzed by X-ray Diffraction (XRD). In other hand, the liquid products was analyzed using UV-VIS Spectrophotometer, Gas Chromatography Mass Spectrophotometry (GC-MS) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The results of this research showed that conversion is decreases with the increasing of 2 propanol. Based on this research, the highest conversion is produced on the mole

ratio of glycerol with 2-propanol of 1:1 which is 32%. In the other hand, yield of 1,2 propanediol is increases with the increasing of 2 propanol, exactly at 1:2. But over time, the resulting conversion did not have much difference for the 1:1 and 1:2. While, yield of 1,2 propanediol was increased over the time. The highest yield reach on 1:2 for 11 hours is 0,14%(% v/v)

Keyword : Hydrogenolysis, *Catalytic Transfer Hydrogenation*, Glycerol, 1,2 Propanediol

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas berkat dan rahmat-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan laporan skripsi ini yang berjudul **“Pembuatan 1,2 Propandioli dari Gliserol Melalui Proses Hidrogenolisis Menggunakan Katalis Cu/ZnO dengan Metode *Catalytic Transfer Hydrogenation*”** yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa sarjana Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.

Keberhasilan penulisan laporan skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Juwari, ST., M.Eng., Ph.D selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FTI-ITS.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Kepala Laboratorium Teknologi Material
3. Bapak Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D selaku Dosen Pembimbing I dan Ibu Prida Novarita Trisanti., ST., MT. selaku Dosen Pembimbing II yang selalu mengawasi dan membantu dalam menyelesaikan tugas akhir.
4. Bapak Setiyo Gunawan, ST., Ph.D., selaku Sekretaris Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS
5. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Ibu Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST., MS selaku dosen penguji yang telah banyak memberikan saran dan kritik yang membangun dari tahap proposal skripsi, poster paper hingga seminar skripsi.
6. Ketua Departemen Kimia FMIPA-ITS yang telah mempermudah kami dalam peminjaman alat spektrofotometer UV-VIS guna kepentingan analisa
7. Bapak. AKBP Imam, selaku operator di Laboratorium Polda Jawa Timur yang membantu kami untuk menganalisa sampel menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectrophotometry*.

8. Bapak Subchan selaku laboran Laboratorium Fisis Jurusan Teknobiologi Universitas Surabaya yang membantu kami menganalisa sampel menggunakan alat HPLC.
9. Seluruh dosen dan karyawan Departemen Teknik Kimia FTI – ITS.
10. Kedua orang tua kami dan orang terdekat yang selalu mendukung dan memberikan baik moril maupun materil yang tak ternilai harganya
11. Cak Suhud sebagai laboran Laboratorium Teknologi Material yang telah banyak membantu dalam peminjaman alat penelitian dan instalasi alat penelitian.
12. Teman-Teman Polymer's Crew yang telah memberikan bantuan dan keceriaan
13. Rekan – rekan seperjuangan angkatan LJ Genap 2015 Teknik Kimia ITS atas kerjasamanya selama menuntut ilmu di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS
14. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian laporan skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Akhir kata semoga laporan ini dapat bermanfaat untuk sekarang dan masa yang akan datang. Penulis menyadari bahwa dalam penulisan tugas akhir ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik yang membangun dari pembaca sangat diperlukan.

Surabaya, 28 Juli 2017

Penyusun

DAFTAR ISI

| | |
|---|------|
| LEMBAR PENGESAHAN | |
| ABSTRAK | i |
| ABSTRACT | iii |
| KATA PENGANTAR | v |
| DAFTAR ISI | vii |
| DAFTAR GAMBAR | xi |
| DAFTAR TABEL | xiii |
| BAB I PENDAHULUAN | |
| I.1. Latar Belakang | 1 |
| I.2. Perumusan Masalah | 5 |
| I.3. Tujuan Penelitian..... | 6 |
| I.5. Manfaat Penelitian..... | 6 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA | |
| II.1. Gliserol | 7 |
| II.2. Proses Hidrogenolisis | 9 |
| II.2.1 Mekanisme Reaksi Hidrogenolisis dengan Penambahan Hidrogen dari Tangki <i>Supply</i> | 9 |
| II.2.2 Mekanisme Reaksi Hidrogenolisis dengan Penambahan Hidrogen Secara Insitu..... | 12 |
| II.3. Katalis | 15 |
| II.3.1 Katalis Berbasis Tembaga | 19 |
| II.4. Produk 1,2 Propandiol | 20 |
| II.5. Evaluasi Produk 1,2 Propandiol dan Katalis | 22 |
| II.5.1 Uji <i>Gas Chromatography Mass Spectrophotometry</i> | 22 |
| II.6. Penelitian yang telah dilakukan | 23 |
| BAB III METODOLOGI PENELITIAN | |
| III.1. Bahan yang Digunakan dalam Proses Hidrogenolisis | 27 |
| III.2. Peralatan Penelitian | 27 |
| III.3. Variabel Penelitian | 28 |
| III.4. Prosedur Penelitian | 28 |
| II.4.1 Tahap Persiapan..... | 28 |

| | |
|---|-----|
| II.4.2 Tahap Hidrogenolisis Gliserol..... | 29 |
| III.5. Diagram Alir Penelitian | 30 |
| III.5.1 Tahap Persiapan | 30 |
| III.5.2 Proses Hidrogenolisis Gliserol | 30 |
| III.6. Tahap Analisa..... | 33 |
| III.6.1 Analisa Produk Menggunakan <i>Gas Chromatography</i> | 33 |
| III.6.2 Analisa Produk Menggunakan <i>High Performance Liquid Chromatography</i> | 33 |
| III.6.3 Analisa Produk Menggunakan Spektrofotometer UV-VIS | 34 |
| III.6.3.1 Tahap Persiapan | 34 |
| III.6.3.2 Tahap Pembuatan Kurva Kalibrasi.... | 34 |
| III.6.3.3 Tahap Analisa Sampel..... | 35 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN | |
| IV.1. Karakterisasi Katalis Cu/ZnO Sebelum Dan Sesudah Reaksi | 38 |
| IV.2. Pengaruh Perbandingan Mol Larutan Donor Hidrogen dengan Mol Gliserol Terhadap Konversi Gliserol | 40 |
| IV.3. Pengaruh Waktu Reaksi Transfer Hidrogenasi Terhadap Konversi Gliserol | 41 |
| IV.4. Pengaruh Perbandingan Mol Gliserol dengan Mol 2-propanol Terhadap Yield 1,2 Propandiol | 42 |
| IV.5. Pengaruh Waktu Reaksi Transfer Hidrogenasi Terhadap Yield 1,2 Propandiol..... | 43 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN | |
| V.1. Kesimpulan | 49 |
| V.2. Saran | 49 |
| DAFTAR PUSTAKA | xv |
| DAFTAR NOTASI | xxi |
| APPENDIKS A | |
| APPENDIKS B | |
| APPENDIKS C | |

APPENDIKS D
APPENDIKS E

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|----------------------|--|----|
| Gambar II.1. | Struktur dari Gliserol | 7 |
| Gambar II.2. | Skema Proses Reaksi Transesterifikasi..... | 8 |
| Gambar II.3. | Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol Dari Gliserol Dalam Kondisi Basa..... | 10 |
| Gambar II.4. | Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol Dari Gliserol Dalam Kondisi Asam..... | 11 |
| Gambar II.5. | Struktur Keadaan Transisi Hidrida Memecah ikatan C-O Pada Permukaan Katalis Logam Ir-ReO _x | 12 |
| Gambar II.6. | Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol Dari Gliserol dengan Hydrogen In-situ Hasil Reaksi <i>Aqueous Phase Reforming</i> | 13 |
| Gambar II.7. | Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol Dari Hidrogenolisis Gliserol dengan 2-Propanol Sebagai Molekul Donor Hydrogen..... | 15 |
| Gambar II.8. | Diagram Reaksi Tanpa dan Dengan Katalis | 16 |
| Gambar II.9. | (a) Struktur Molekul 1,2 Propandiol; (b) Struktur Molekul 1,3 Propandiol..... | 21 |
| Gambar II.10. | Diagram Alir Proses Analisa GC-MS | 22 |
| Gambar III.1. | Peralatan Proses Hidrogenolisis | 27 |
| Gambar IV.1. | Diffraktogram Katalis Cu/ZnO Sebelum Reaksi..... | 38 |
| Gambar IV.2. | Diffraktogram Katalis Cu/ZnO Setelah Reaksi..... | 39 |
| Gambar IV.3. | Grafik Konversi Gliserol Terhadap Waktu Reaksi Pada Berbagai Perbandingan Mol _{gliserol} : Mol _{2-propanol} | 40 |
| Gambar IV.4. | Yield dari 1,2 Propandiol Terhadap Waktu Reaksi Pada Berbagai Perbandingan Mol _{gliserol} : Mol _{2-propanol} | 42 |
| Gambar IV.5. | Mekanisme Reaksi <i>Catalytic Transfer</i> | |

| | |
|---|-----|
| <i>Hydrogenation</i> Menurut Gandarias, 2011 | 43 |
| Gambar IV.6. Hasil Kromatogram Produk dengan Perbandingan 1:2 Selama 1 Jam | 44 |
| Gambar IV.7. Mekanisme Reaksi Kondensasi dan Degradasi Menurut Van Ryneveld..... | 45 |
| Gambar IV.8. Mekanisme Reaksi Kondensasi Gliserol Membentuk Senyawa Siklik Menurut Van Ryneveld..... | 46 |
| Gambar IV.9. Mekanisme Reaksi Kondensasi 1,2 Propandiol Membentuk Senyawa Siklik Menurut Van Ryneveld..... | 46 |
| Gambar IV.10. Mekanisme Reaksi Kondensasi Etilen Glikol Membentuk Senyawa Siklik Menurut Van Ryneveld..... | 47 |
| Gambar B.1. Kurva Kalibrasi Gliserol | B-1 |
| Gambar C.1. Konversi Gliserol dengan Perbandingan $\text{Mol}_{\text{gliserol}} : \text{Mol}_{2\text{-propanol}} = 1:1$ | C-2 |
| Gambar E.1. Hasil Analisa Sampel Pada Variabel Perbandingan 1:2 Selama 3 Jam | E-1 |
| Gambar E.2. Kurva Kalibrasi Untuk Senyawa 1,2 Propandiol | E-1 |

DAFTAR TABEL

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabel II.1. | Sifat Kimia dan Fisika Gliserol | 8 |
| Tabel II.2. | Sifat Fisik dari 1,2 Propandiol | 21 |
| Tabel II.3. | Penelitian-penelitian yang telah dilakukan | 23 |
| Tabel IV.1. | Data Sudut Intensitas CuO & Standar JCPDS untuk CuO | 38 |
| Tabel IV.2. | Data Sudut Intensitas CuO & Standar JCPDS untuk Cu | 39 |
| Tabel B.1. | Data Kalibrasi Sampel untuk Kurva Standart | B-2 |
| Tabel B.2. | Data Konsentrasi Gliserol dengan Perbandingan Mol gliserol : Mol 2-propanol sebesar 1:1 | B-4 |
| Tabel C.1. | Data Konversi Untuk Variabe Rasio Mol Gliserol : Mol 2-pronapol sebesar 1:1 Pada Berbagai Waktu Reaksi | C-1 |
| Tabel E.1. | Laporan Konsentrasi Sampel pada Variabel Perbandingan 1:2 Selama 3 Jam | E-2 |

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Peningkatan populasi dan aktivitas manusia berdampak pada pemakaian energi bahan bakar minyak yang semakin lama semakin meningkat. Hal ini menyebabkan cadangan minyak bumi semakin menipis. Di sisi lain, pemerintah Indonesia harus melakukan impor bahan bakar minyak untuk memenuhi kebutuhan bahan bakar masyarakat. Berdasarkan data Kemendag tahun 2015, Indonesia menggelontorkan dana sebesar 23.965,5 juta dollar untuk membeli minyak mentah. Dalam kondisi demikian, pemerintah membuat kebijakan pada APBN 2014 untuk mengurangi jumlah impor bahan bakar. Kebijakan pertama yang diambil pemerintah yaitu mengurangi kuota subsidi bahan bakar. Selain itu, kebijakan lainnya adalah penggalakan energi terbarukan seperti geothermal, penggunaan gas methane, hingga biodiesel (*Purwanto, 2013*).

Biodiesel merupakan bahan bakar pengganti solar yang dibuat melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol berkatalis. Umumnya bahan baku yang digunakan untuk pembuatan biodiesel ini adalah minyak kelapa sawit. Proses pembuatan biodiesel menggunakan reaksi transesterifikasi, dimana pada proses transesterifikasi ini akan menghasilkan hasil samping berupa gliserol. Secara umum, setiap 9 kg biodiesel akan menghasilkan produk samping berupa gliserol sebesar 1 kg. Seiring dengan penggalakan program pemerintah untuk meningkatkan penggunaan bahan bakar alternatif ini, maka dapat dipastikan akan terjadi pelimpahan produk samping (gliserol) yang dihasilkan (*Biddy dkk, 2006*).

Disisi lain, teknologi transesterifikasi ini membutuhkan biaya yang tinggi sehingga harga biodiesel yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan dengan biosolar dari minyak bumi. Sehingga, untuk meningkatkan keuntungan, hasil samping biodiesel berupa gliserol harus diolah menjadi produk kimia lain yang memiliki nilai jual tinggi. (*Perosa dkk , 2005*). Salah satu cara meningkatkan nilai jual

gliserol adalah dengan mendegradasinya. Degradasi adalah sebuah proses dimana molekul organik kompleks dipecah menjadi molekul yang lebih sederhana dengan memecah ikatan. Dalam hal ini molekul gliserol yang cukup besar didegradasi menjadi senyawa yang bermolekul lebih sederhana (*Bagheri dkk, 2014*). Menurut Pagliaro dkk (2007), Beberapa produk yang diperoleh dari degradasi gliserol adalah 1,3-propanadiol, asam succinic, dihidroksiaseton, poliester, poligliserol, polihidroksialkanoat dan 1,2-propanadiol. Proses degradasi gliserol menjadi 1,2-propanadiol sangat menarik dikembangkan, karena penggunaan 1,2 propandiol dalam industri sangatlah luas misalnya sebagai *anti-freeze agent*, zat aditif parfum, kosmetik, makanan dan obat-obatan (*Dieuzeide, dkk, 2016*).

Berdasarkan penelitian sebelumnya untuk mengolah gliserol menjadi 1,2 propandiol digunakan beberapa metode, salah satunya adalah metode hidrogenolisis. Mekanisme dari hidrogenolisis gliserol ini terdiri dari tahap dehidrasi gliserol menjadi produk intermediet berupa hidroksiakrolein ataupun glyceraldehid dan dilanjutkan tahap hidrogenasi menjadi 1,2 propandiol. Dasari dkk (2005), melakukan penelitian mengenai hidrogenolisis gliserol dengan kondisi operasi *batch* menggunakan katalis copper-chromite pada tekanan 13,79 bar H₂ dan temperatur 160-260°C selama 24 jam. Pada penelitian ini, diperoleh selektivitas 1,2-propandiol tertinggi sebesar 85% pada temperatur 200°C dengan konversi gliserol sebesar 54.8%.

Balaraju dkk (2009), melakukan hidrogenolisis gliserol secara *batch* menggunakan katalis Ru/C dengan tekanan hidrogen 20-80 bar. Penelitian yang dilakukan olehnya menghasilkan konversi sebesar 22.5% pada tekanan 20 bar, sedangkan pada tekanan 80 bar naik menjadi 60.5 %. Akan tetapi, selektivitas 1,2 propandiol yang dihasilkan menurun dari 68% menjadi 60%. Hal tersebut dikarenakan 1,2 propandiol terdegradasi menjadi etilen glikol pada tekanan yang tinggi.

Proses hidrogenolisis gliserol untuk mendapatkan 1,2 propandiol ini memerlukan pemecahan ikatan C-O dan

penambahan hidrogen secara bersama-sama. Beberapa peneliti sebelumnya telah mengkaji proses hidrogenolisis gliserol ini yang dilakukan pada tekanan gas hidrogen, karena proses ini menggunakan gas hidrogen sebagai reaktan. Namun, penggunaan gas hidrogen dalam proses hidrogenolisis ini memiliki beberapa kelemahan. Yang pertama, gas hidrogen ini masih diproduksi dari bahan bakar fosil dengan cara *hydrocarbon steam reforming* dari gas alam yang membutuhkan energi cukup besar. Selanjutnya, gas hidrogen memiliki difusifitas yang tinggi sehingga mudah untuk terbakar dan mampu menimbulkan bahaya. Selain itu, pengoperasian proses hidrogenolisis dengan penambahan gas hidrogen membutuhkan tekanan yang tinggi karena solubilitas hidrogen yang kecil di dalam larutan *aqueous*. Sehingga, untuk mengatasi kelemahan-kelemahan tersebut, diperlukan suatu upaya yaitu dengan meregenerasi gas hidrogen secara *in-situ* (Gandarias dkk, 2012).

Pembentukan hidrogen secara insitu dapat dilakukan dengan *aqueous phase reforming*, dimana larutan gliserol yang mengandung air dapat berperan sebagai sumber hidrogen. D'Hondt dkk (2008) melakukan penelitian hidrogenolisis gliserol dengan cara *aqueous phase reforming* (APR), dimana hidrogen diregenerasi secara insitu menggunakan katalis berbasis platina selama 15 jam. Pada proses ini dihasilkan selektivitas 64% dan konversi gliserol sebesar 85,4%. *Aqueous phase reforming* (APR) dapat digunakan untuk mengubah campuran gliserol dengan air menjadi H_2 dan CO_2 pada temperatur sekitar $500^\circ C$ melalui katalis logam (Cortright dkk, 2002). Biasanya APR menggunakan katalis berbasis platina dan nikel, dimana kedua katalis tersebut membantu untuk menghasilkan hidrogen yang tinggi. Akan tetapi, karena ketersediaan kedua katalis tersebut sangat kecil di alam, maka harga dari katalis tersebut cukup mahal, sehingga biaya operasi menjadi kurang ekonomis. Disisi lain, katalis logam *copper* merupakan salah satu alternatif yang dapat digunakan, karena harganya yang paling murah dan kemudahan untuk mendapatkan katalis tersebut. Namun, katalis copper ini kurang cocok jika

digunakan untuk cara *Aqueous phase reforming* (APR), karena *copper* menghasilkan hidrogen dalam jumlah yang terbatas (Yfanti dkk, 2013).

Untuk meningkatkan metode APR, dimana hydrogen yang dihasilkan secara *in-situ* jumlahnya terbatas (tergantung kesetimbangan C dan H) dari larutan gliserol dan air, penggunaan solvent tertentu sebagai donor hydrogen dapat diterapkan. Penambahan molekul hydrogen dengan menggunakan pelarut tertentu yang menjadi molekul donor hidrogen *in-situ* ini disebut *Catalytic Transfer Hydrogenation*. Proses ini diperkenalkan oleh Musolino dkk (2009). Investigasi yang dilakukan Musolino, menunjukkan skema reaksi pada larutan gliserol yang ditambahkan etanol maupun 2-propanol dengan bantuan katalis Pd. Urutan reaksi yang terjadi yaitu dehidrogenasi alkohol, kemudian dehidrasi gliserol menjadi acetol lalu disusul reaksi hidrogenasi yang mengkonsumsi hidrogen dari alkohol sehingga mendapatkan produk 1,2-propandiol. Konversi sempurna gliserol didapatkan dengan reaksi di dalam larutan 2-propanol dengan selektivitas 1,2-Propanediol sebesar 94% pada suhu 180°C dan tekanan 5 bar. Penelitian oleh Mane dkk (2012), menyatakan bahwa konversi gliserol meningkat dari 17% menjadi 70% dan selektivitas 1,2-propandiol naik dari 7% menjadi 38% ketika pelarut gliserol dirubah dari air menjadi 2-propanol. Kenaikan yield 1,2-propandiol ini dikarenakan donor hidrogen dari pelarut 2-propanol pada tahap reaksi hidrogenasi. *Catalytic Transfer Hydrogenation* dengan pelarut 2-propanol lebih efisien diaplikasikan daripada hidrogenolisis menggunakan APR, karena mampu meningkatkan konversi dan selektivitas secara signifikan. Hal tersebut juga didukung dengan penelitian yang dilakukan oleh Agniezka dkk (2013), yang mampu menghasilkan konversi gliserol sebesar 89% dan selektivitas 1,2 propanediol sebesar 20% menggunakan 2-propanol lebih tinggi dibanding 1-propanol yang hanya menghasilkan konversi sebesar 80% dan selektivitasnya sebesar 10%.

Selain itu, penggunaan katalis pada proses hidrogenolis gliserol ini mampu mempengaruhi hasil konversi dan selektivitas produk yang dihasilkan. Penelitian Watanabe dkk (2006), melakukan degradasi gliserol menggunakan katalis asam berupa H_2SO_4 , yang bertujuan untuk menurunkan energi aktivasi sehingga laju pembentukan produk meningkat. Akan tetapi, penggunaan katalis asam tersebut dapat menyebabkan korosi pada alat yang digunakan sehingga kurang tepat untuk diaplikasikan. Beberapa katalis berbasis logam seperti Ni, Ru, Pt, dan Cu dapat digunakan untuk mengurangi tingkat korosivitas alat. Menurut penelitian Morales dkk (2012), menyatakan bahwa katalis berbasis logam Nikel memiliki aktivitas yang sangat selektif pada pemecahan ikatan $\text{C}=\text{C}$ sehingga selektivitas 1,2 propandiol tidak optimal. Katalis berbasis logam Cu paling cocok digunakan untuk proses hidrogenolis gliserol. Katalis copper memiliki kemampuan yang rendah memecah ikatan $\text{C}=\text{C}$ sehingga pembentukan produk yang tidak diinginkan sangatlah kecil dan efisien untuk reaksi hidrodeshidrogenasi $\text{C}=\text{O}$. Selain itu, harga katalis berbasis logam Cu paling murah dibandingkan logam-logam lainnya (Akiyama dkk, 2009).

Penerapan metode hidrogenolis in-situ dengan *Catalytic Transfer Hydrogenation* merupakan alternatif yang tepat untuk merubah gliserol menjadi 1,2-propanediol. Penggunaan komposisi gliserol dan senyawa donor hidrogen perlu menjadi pertimbangan disamping penggunaan katalis logam berbasis Cu yang akan meningkatkan aktivitas hidrogenolis untuk memperoleh konversi gliserol dan yield 1,2-propanediol yang maksimal.

I.2. Perumusan Masalah

Penelitian ini difokuskan pada proses hidrogenolis gliserol menjadi 1,2 propandiol. Seperti yang telah diuraikan diatas, dalam penelitian ini, hidrogenolis gliserol dilakukan menggunakan cara *Catalytic Transfer Hydrogenation*. Penambahan molekul hidrogen secara eksternal ternyata memiliki kekurangan. Salah satu kekurangan tersebut adalah solubilitas hidrogen yang kecil

sehingga membutuhkan tekanan operasi yang tinggi, padahal tekanan operasi yang tinggi menyebabkan 1,2 propandiol terdegradasi menjadi etilen glikol. Di sisi lain, pelarut 2-propanol ternyata mampu berperan sebagai donor molekul hidrogen yang membantu reaksi hidrogenasi. Penerapan pelarut 2-propanol serta tekanan yang relatif rendah dalam proses hidrogenolisis gliserol ini akan menguntungkan, karena mampu mencegah degradasi 1,2 propandiol sehingga selektivitas dan konversi 1,2-propandiol optimal serta mampu mengurangi bahaya yang ditimbulkan dari penggunaan gas hidrogen secara eksternal.

I.3. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan yang akan dicapai adalah sebagai berikut :

1. Untuk mempelajari pengaruh penambahan 2-propanol sebagai larutan donor hidrogen pada proses hidrogenolisis gliserol terhadap konversi dan yield 1,2 propandiol
2. Untuk mengetahui pengaruh waktu proses hidrogenolisis gliserol terhadap konversi dan yield 1,2 propandiol

I.4. Manfaat Penelitian

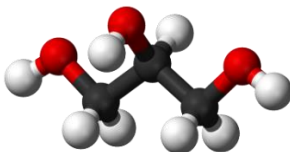
Dari penelitian ini diharapkan dapat mengetahui keefektifan larutan donor hydrogen (2-propanol), jumlah mol larutan donor hydrogen optimal yang ditambahkan dan waktu reaksi pada proses hidrogenolisis gliserol sehingga didapatkan konversi dan yield 1,2 propandiol yang paling optimum.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Gliserol

Gliserol (1,2,3-propanetriol) merupakan senyawa organik yang sudah dikenal dua abad silam. Nama gliserol diberikan oleh seorang ahli kimia bernama Michel Eugene Chevreul, dari kata “glykos” yang berarti manis. Beberapa proses dapat menghasilkan gliserol diantaranya adalah proses saponifikasi minyak dan lemak yang menghasilkan sabun dan gliserol, proses hidrolisis yang menghasilkan asam lemak dan gliserol dan proses transesterifikasi minyak trigleserida dengan alkohol yang akan menghasilkan biodiesel (*fatty acid methyl ester*) sebagai produk utama dan gliserol sebagai produk samping (Behr A, 2007).

Gliserol merupakan produk samping dari suatu reaksi transesterifikasi antara minyak dengan alkohol. Nama lain dari gliserol ($C_3H_8O_3$) adalah gliserin. Secara umum, sifat fisik dari gliserol ini adalah tidak berwarna, tidak berbau, berasa manis, dan tidak beracun. Gliserol memiliki tiga gugus alkohol yang sangat mudah larut dalam air (Qadariyah, 2009).

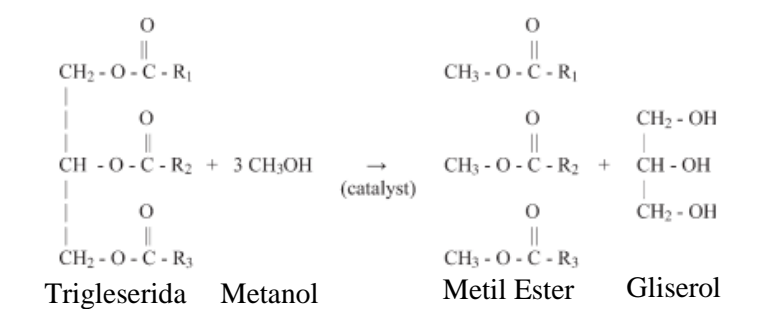


Gambar II.1 Struktur dari Gliserol

Gambar II.1 menunjukkan struktur tiga dimensi dari gliserol dimana warna hitam menunjukkan unsur Carbon (C) dan warna merah-putih yang bergabung membentuk gugus fungsi hidroksil (-OH).

Seperti yang telah dijelaskan diatas, reaksi pembentukan untuk menghasilkan gliserol sangatlah banyak. Salah satunya adalah reaksi transesterifikasi minyak dengan alkohol, dimana produk utama yang dihasilkan adalah metil ester atau yang lebih

dikenal dengan biodiesel dan produk sampingnya yaitu gliserol. Pada umumnya, minyak yang digunakan dalam proses pembuatan biodiesel ini mengandung berbagai macam trigliserida. Skema proses transesterifikasi dapat dilihat sebagai berikut :



Gambar II.2 Skema Proses Reaksi Transesterifikasi

Dimana R1, R2 dan R3 merupakan ikatan hidrokarbon yang biasanya juga disebut dengan ikatan asam lemak. Dengan reaksi diatas, gliserol lebih mudah dipisahkan karena tidak terlarut di dalam ester, selain itu gliserol mempunyai densitas yang lebih tinggi dibandingkan ester sehingga lebih mudah dipisahkan dengan metode pengendapan (*Jon Van Gerpen, 2005*).

Adapun sifat kimia dan sifat fisika yang lebih spesifik dari gliserol yaitu :

Tabel II.1 Sifat Kimia dan Fisika Gliserol

| Fase | Liquid |
|-----------------------|----------------|
| Berat Molekul | 92,09 gram/mol |
| Warna | Tidak Berwarna |
| Titik Didih | 290 °C |
| Titik Lebur | 18 °C |
| Titik Flash | 160 °C |
| Tempatur autoignition | 400 °C |
| Titik terdekomposisi | >290 °C |
| Spesifik Gravity | 1.261 |

| | |
|-------------|---------------------|
| Volatilitas | Tidak Mudah Menguap |
| Kelarutan | Larut dalam air |

(www.fishersci.com)

Gliserol dapat dimurnikan dengan cara distilasi agar dapat digunakan pada industry makanan dan farmasi. Pada industry makanan dan minuman, gliserol digunakan sebagai sebuah humectant (senyawa hidroskopis), pengawet makanan, serta pengganti gula. Selain itu, dapat pula digunakan sebagai anti beku untuk tanaman. Gliserol dalam industry kosmetika juga berperan sebagai bahan pengatur kekentalan sampo, obat kumur, pasta gigi dan sebagainya. Sebagai produk samping industry biodiesel, gliserol belum banyak diolah sehingga nilai jual di pasaran masih rendah.

II.2. Proses Hidrogenolisis

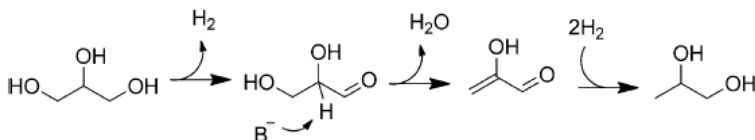
Metode Hidrogenolisis merupakan reaksi kimia dimana ikatan tunggal karbon-karbon atau ikatan tunggal carbon-heteroatom yang membesar dan kemudian dipecah oleh hydrogen. Contoh dari heteroatom biasanya adalah oksigen, nitrogen, atau sulfur. Reaksi yang berkaitan dengan rekasi hidrogenolisis adalah reaksi hidrogenasi, dimana hydrogen ditambahkan kedalam molekul tanpa memperbesar molekul.

II.2.1. Mekanisme Reaksi Hidrogenolisis dengan Penambahan Hidrogen dari Tangki *Supply*

Hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol (1,2 propandiol) terdiri dari penambahan hydrogen dan pemutusan 1 atom oksigen untuk membentuk H_2O . Untuk mendesain katalis yang efisien untuk proses hidrogenolisis, diperlukan dasar untuk memahami mekanisme reaksi hidrogenolisis. 3 mekanisme utama reaksi hidrogenolisis telah banyak dikaji dari penelitian sebelumnya, mekanisme tersebut tergantung pada kondisi asam atau basa yang diberikan oleh bagian aktif katalis, dan atau tanpa pembentukan senyawa intermediet, diantaranya sebagai berikut:

Alur Dehydrogenasi – Dehidrasi – Hidrogenasi (Reaksi Kondisi Basa)

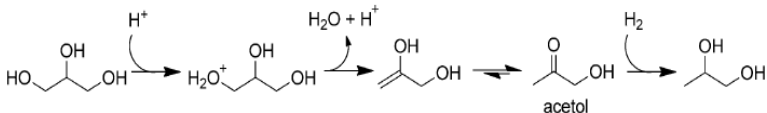
Proses hidrogenolisis dapat digunakan untuk mengolah gliserol menjadi bahan baku yang memiliki nilai jual tinggi yaitu propilen glikol (1,2 propandiol). Dalam kondisi basa, propilen glikol dapat dibentuk melalui pembentukan glyceraldehyde terlebih dahulu melalui tahap dehidrogenase kemudian diikuti dengan tahap eliminasi air. Tahap akhir pada proses hidrogenolisis pada kondisi basa adalah mereduksi ikatan ganda dengan penambahan hydrogen (*Jeroen ten Dam, 2011*). Mekanisme lebih jelas dapat dilihat sebagai berikut :



Gambar II.3 Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol dari Gliserol dalam Kondisi Basa

Alur Dehidrasi – Hidrogenasi (Reaksi Kondisi Asam)

Sedangkan dalam kondisi asam, proses hidrogenolisis gliserol ditandai dengan terbentuknya acetol sebagai perantara untuk pembentukan 1,2 propandiol. Acetol dibentuk melalui tahap dehidrasi dan automerisasi keto-enol. Kemudian, acetol akan tereduksi menjadi 1,2 propandiol. Pada prinsipnya, katalis asam dapat mengeliminasi antara alcohol sekunder atau alcohol primer yang mengarah ke pembentukan 3-hydroxypropanal atau acetol. Eliminasi alcohol primer dapat membentuk acetol, dimana secara termodinamik, acetol lebih stabil dibandingkan 3-hydroxypropanal (*Jeroen ten Dam, 2011*). Skema proses hidrogenolisis dalam kondisi asam dapat dilihat sebagai berikut :



Gambar II.4 Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol dari Glierol dalam Kondisi Asam

Reaksi samping yang terjadi pada proses hidrogenolisis menghasilkan beberapa produk samping seperti ethylene glykol, propanol, lactic acid, dan asam propanoic.

Hidrogenolisis Langsung (*Direct Hydrogenolysis*)

Mekanisme reaksi *Direct Hydrogenolysis* diusulkan oleh hasil investigasi Tomishige, Shinmi, dkk pada tahun 2011 menggunakan logam mulia yang dimodifikasi dengan ReO_x . Katalis ini dapat mengaktifasi hydrogen dengan mudah untuk membentuk spesi hidrida. Selanjutnya gliserol akan teradsorpsi di permukaan katalis logam kemudian membentuk gugus alkoksi. Disini gliserol dapat membentuk 2 gugus alkoksi, yaitu 2,3-dihidroksipropoksida atau 1,3,-dihidroksipropoksida. Hidrogen yang berada pada permukaan logam, akan menyerang alkoksi kemudian memutus ikatan C-O dan secara bersamaan terjadinya hidrolisis alkoksi membentuk diol. Mekanisme seperti ini menghasilkan masing-masing 1,2-Propanediol atau 1,3-Propanediol tergantung gugus alkoksi yang sebelumnya terbentuk. Untuk 2,3-dihidroksipropoksida memberikan 1,3-Propanediol sedangkan 1,3-dihidroksipropoksida memberikan 1,2-Propanediol. Akan tetapi, karena 2,3-dihidroksipropoksida lebih stabil dibandingkan 1,3-dihidroksipropoksida, selektivitas terbentuknya 1,3-Propanediol lebih tinggi sebagai produk utama dibanding 1,2-Propanediol dari hidrogenolisis langsung.

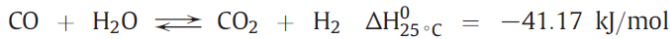
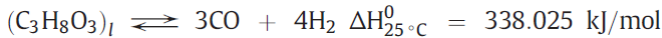


Gambar II.5 Struktur keadaan transisi Hidrida memecah ikatan C-O pada permukaan katalis logam Ir-ReO_x (**Kiri**: Hidrogenolisis Gliserol menjadi 1,3-PDO; **Kanan**: Hidrogenolisis Gliserol menjadi 1,3-PDO)

II.2.2. Mekanisme Reaksi Hidrogenolisis dengan Penambahan Hidrogen secara Insitu

Konversi gliserol menjadi 1,2-Propanediols membutuhkan hydrogen sebagai reaktan. Namun terdapat beberapa kelemahan dari penambahan gas H₂ secara eksternal pada reaksi ini. Diantaranya adalah solubilitas H₂ yang rendah sehingga membutuhkan tekanan H₂ yang tinggi, factor *safety* dari penggunaan tekanan gas H₂ tinggi yang menyebabkan difusifitas tinggi dan sifat gas hydrogen yang mudah terbakar menjadi pertimbangan lainnya. Sehingga muncul suatu gagasan untuk mengatasi kelemahan proses diatas, yaitu meng-generasi hydrogen secara *in-situ* tanpa penambahan H₂ dari luar. Beberapa kajian yang telah dilakukan untuk meng-generasi hydrogen secara *in-situ*. Dalam hal ini, terdapat 2 konsep *in-situ generated H₂*, yaitu *Aqueous Phase Reforming* (APR) dan *Catalytic Transfer Hydrogenation* (CTH).

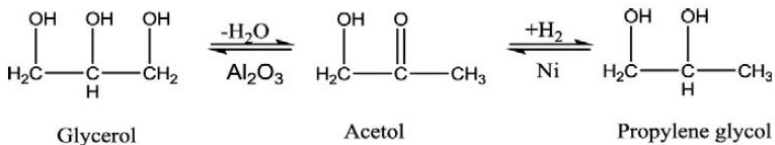
Secara umum, *reforming* material yang memiliki karbon, dengan air akan membentuk H₂ dan CO mungkin terjadi akan tetapi dengan kisaran suhu tertentu, baik dalam fase liquid aqueous, fase superkritik ataupun fase uap. Cortright dkk (2002) memperkenalkan mekanisme reaksi untuk proses APR ini, dimana terdiri dari 2 reaksi utama, pertama yaitu pemutusan ikatan C-C pada gliserol kemudian membentuk CO dan H₂, kemudian kedua yaitu reaksi *Water-Gas Shift* (WGS).



Kemudian dari 2 reaksi utama:



Dengan Hidrogen yang terbentuk, glycerol yang dehidrasi membentuk hidroksiaseton atau acetol. Acetol kemudian akan mengalami reaksi hidrogenasi dari H_2 yang terbentuk setelah *Aqueous Phase Reforming* dengan bantuan katalis membentuk 1,2-Propanediol.

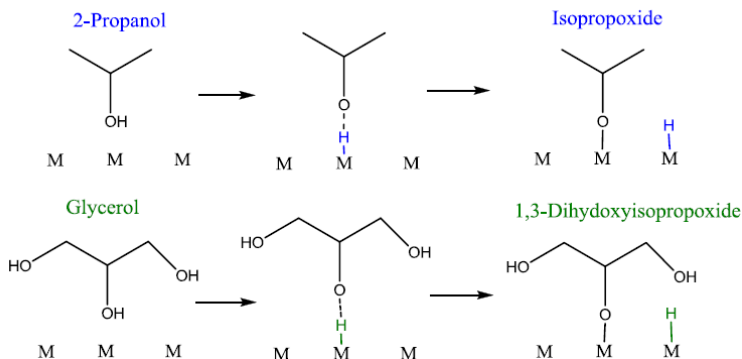


Gambar II.6 Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandioli dari Gliserol dengan hidrogen *in-situ* hasil reaksi *Aqueous Phase Reforming*

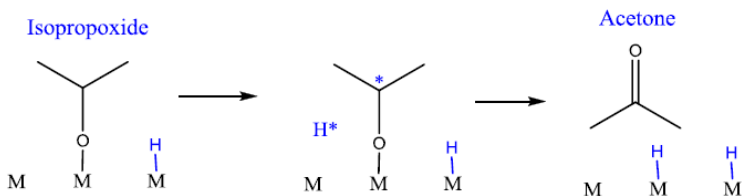
Catalytic Transfer Hydrogenation merupakan proses dimana hidrogen di tambahkan secara *in-situ* yang di transfer dari molekul donor hidrogen. Molekul donor hidrogen dapat berupa pelarut seperti metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol dan asam formiat. yang dapat mempengaruhi selektivitas 1,2-propanediol dan konversi gliserol (Xia, *et al*, 2013). Pada dasarnya mekanisme reaksi *catalytic transfer hydrogenation* menerapkan hidrogenolisis secara *direct* yang sebelumnya sudah diperkenalkan oleh (Shinmi *et al*, 2011) dimana terjadinya *intermediet* berupa senyawa alkoksi di permukaan katalis, mekanisme *catalytic transfer hydrogenation* dimulai dari dehidrogenasi alkohol menghasilkan ion H^+ yang akan teradsorpsi di bagian permukaan logam katalis, gliserol kemudian basa konjugat nya RO^- teradsorpsi pada bagian aktif logam membentuk senyawa alkoksi. Apabila senyawa alkoksi berada pada bagian aktif logam banyak mengandung H^+ maka akan mengalami hidrogenasi, sedangkan apabila senyawa alkoksi

berada pada bagian aktif logam yang sedikit mengandung H^+ , akan mengalami dehidrasi akibat berinteraksi dengan sisi aktif asam pada katalis.

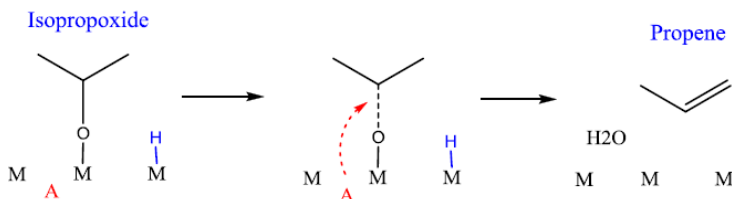
Step 1: Isopropoxide and 1,3-dihydroxyisopropoxide formation



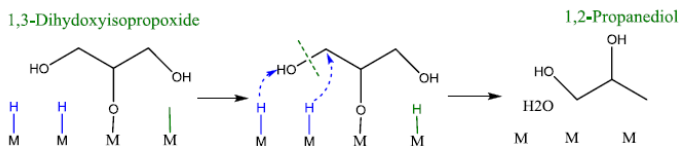
Step 2 A: Isopropoxide dehydrogenation to acetone



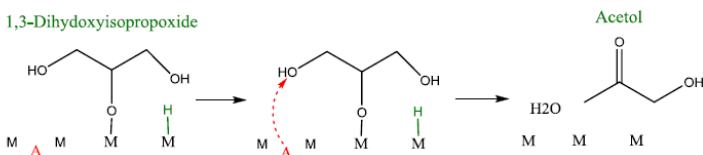
Step 2 B: Isopropoxide dehydration to propene



Step 3 A: 1,3-dihydroxyisopropoxide hydrogenolysis to 1,2-PDO (high atomic hydrogen concentration)



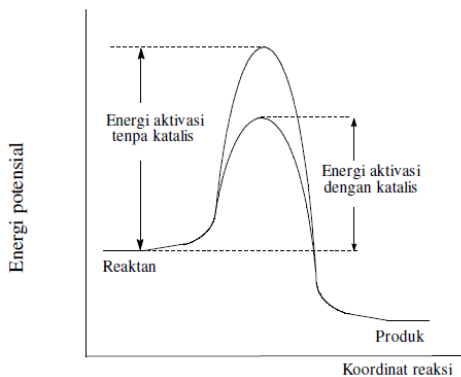
Step 3 B: 1,3-dihydroxyisopropoxide dehydration to acetol (low atomic hydrogen concentration)



Gambar II.7 Mekanisme Pembentukan 1,2 Propandiol dari Hydrogenolisis Gliserol dengan 2-propanol sebagai molekul donor hydrogen. **M:***Metal sites* **A:***Acid sites* **H:**spesi Hidrogen dari donor, **H:**Spesi hydrogen dari gliserol

II.3. Katalis

Menurut Utomo (2007), katalis dapat didefinisikan adalah suatu zat dapat meningkatkan laju reaksi tanpa zat tersebut terkonsumsi dalam proses reaksi. Pendekatan secara kimiawi terhadap katalis, yaitu bahwa reaksi terkatalis adalah proses siklis dimana katalis membentuk kompleks dengan reaktan, kemudian katalis terdesorpsi dari produk akhirnya kembali ke bentuk semula. Katalis meningkatkan laju reaksi dengan cara mempengaruhi energi pengaktifan suatu reaksi kimia. Keberadaan katalis akan menurunkan energi pengaktifan, sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat. Perbedaan reaksi dengan katalis dan tanpa katalis dapat ditunjukkan pada diagram berikut ini :



Gambar II.8 Diagram Reaksi Tanpa dan Dengan Katalis

Katalis dapat dibedakan sebagai katalis homogen, katalis heterogen dan katalis enzim. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktan, interaksi yang biasanya terjadi adalah interaksi cair-cair, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang bekerja pada fasa yang berbeda dengan reaktan, interaksi yang biasanya terjadi adalah interaksi padat-gas atau padat cair (berasa dalam fasa yang berbeda). Keuntungan katalis heterogen adalah kemudahan dalam pemisahan antara katalis dan produk yang terbentuk, sedangkan katalis enzim merupakan molekul protein dengan ukuran koloid, memiliki fasa yang berada diantara katalis homogen dan heterogen (*Ulyani, 2008*).

Menurut Handoko (2003), beberapa parameter yang harus diperhatikan untuk dapat menilai baik atau tidaknya suatu katalis adalah :

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi diantara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk samping seminimal mungkin

3. Kestabilan, yaitu ketahanan katalis terhadap kondisi reaksi katalisis seperti keadaan semula. Kestabilan katalis antara lain katalis harus tahan terhadap suhu tinggi
4. Rendemen yield, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan jumlah reaktan yang dikonsumsi (biasanya dinyatakan dalam % berat produk)
5. Dapat diregenasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selectivitas katalis seperti semula.

Umur katalis dipengaruhi oleh deaktivasi katalis karena menyebabkan penurunan aktivitas dan selektivitas katalis. Semakin besar proses deaktivasi yang terjadi, semakin pendek umur suatu katalis. Secara umum, menurut Hughes (1984), ada 3 macam penyebab terjadinya deaktivasi katalis, yaitu :

1. Peracunan

Peracunan katalis merupakan deaktivasi katalis yang disebabkan oleh sejumlah kecil material tertentu untuk katalis tertentu dan berkaitan dengan adsorpsi racun pada situs aktif katalis, sehingga akan menghalangi proses adsorpsi reaktan oleh katalis. Kebanyakan proses peracunan katalis merupakan proses irreversible, sehingga katalis yang telah teracuni harus diganti atau diregenerasi. Peracunan pada katalis logam didasarkan pada sifat struktur electron dari racun dalam fasa gas dan elektrin dari katalis dalam fasa padat. Racun yang efektif pada proses deaktivasi katalis adalah racun yang mengandung unsur N, P, As, Sb, O, S, Sc, Tc dan molekul yang mengandung ikatan rangkap, misalnya CO.

2. Pencemaran

Secara umum, jumlah material yang berperan dalam proses deaktivasi katalis pada proses pencemaran lebih banyak dibandingkan pada proses peracunan. Tipe proses pencemaran katalis yang paling umum adalah pembentukan kokas (endapan karbon) dan pengendapan logam pada permukaan katalis. Kokas bisa berasal dari reaktan ataupun produk. Kokas dapat terjadi karena hasil

samping reaksi ataupun produk suatu reaksi. Kokas yang merupakan hasil samping suatu reaksi disebut pencemaran yang berlangsung secara paralel. Sedangkan kokas yang terbentuk sebagai hasil (produk) reaksi disebut pencemaran secara seri. Perbedaan utama antara peracunan dan pencemaran katalis adalah :

- Jika peracunan, berkurangnya ukuran partikel katalis akan menyebabkan meningkatnya luas permukaan partikel katalis. Luas permukaan partikel katalis yang besar akan lebih bisa mengakomodasikan racun, karena proses peracunan terjadi pada lapisan aktif yang tipis di dekat permukaan luar partikel katalis.
- Sedangkan pencemaran, terutama pembentukan kokas, terjadi pada katalis yang memiliki laju reaksi paling besar. Bertambahnya jumlah endapan yang relative besar, akan menutup luas dari keaktifan katalis.

3. *Sintering* (Penggumpalan)

Sintering merupakan proses deaktivasi termal, yaitu proses fisik yang berkaitan dengan hilangnya area material pengembang atau basa oksida, hilangnya penyebaran katalis logam pada katalis logam dan penurunan komponen logam dalam katalis. Proses sintering dapat dibedakan menjadi dua. Yang pertama adalah katalisnya merupakan material dengan daerah suhu operasional normal sampai tinggi, misalnya SiO_2 dan Al_2O_3 . Pengoperasian katalis tipe ini pada suhu tinggi akan menyebabkan hilangnya luas permukaan dan berubahnya struktur pori. Tipe yang kedua adalah katalis yang bahan aktifnya adalah logam oksida dengan daerah suhu operasional tinggi. Pada tipe kedua ini, sintering terjadi tidak hanya karena pengurangan oksida, tetapi juga karena hilangnya penyebaran logam pada katalis yang pada akhirnya menyebabkan turunnya aktivitas katalis. Sintering untuk tipe kedua juga dapat

terjadi pada suhu operasi dibawah suhu minimum yang bisa menyebabkan hilangnya area.

Struktur katalis menurut Istadi (2010), terdiri dari 3 komponen yaitu :

1. Komponen Aktif

Komponen aktif merupakan bagian dari katalis yang paling bertanggung jawab terhadap reaksi kimia yang terjadi

2. Komponen Penyangga

Sedangkan komponen penyangga memiliki fungsi untuk menjaga agar luas permukaan komponen aktif tetap besar. Komponen penyangga ini harus mempunyai titik cair yang tinggi, minimal sekurang-kurangnya lebih besar dari komponen aktif

3. Komponen promotor

Komponen promotor ditambahkan pada katalis untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas dan stabilitas dari katalis.

Degradasi gliserol menjadi 1,2-propanediol (propilen glikol) pada umumnya menggunakan katalis heterogen (padat). Pemilihan katalis jenis ini disebabkan karena kelebihanannya dalam hal kemudahan dipisahkan dari campuran reaksinya (produk), tidak diperlukan adanya kondisi operasi pada temperature tinggi, sehingga tidak perlu dilakukan adanya proses pemanasan dalam operasinya, yang secara tidak langsung dapat mereduksi kebutuhan energi yang diperlukan dibandingkan dengan katalis homogen (Harahap,2008).

II.3.1 Katalis berbasis tembaga (*Cu/ based catalyst*)

Tembaga merupakan golongan logam transisi yang sering digunakan sebagai katalis logam. Beberapa kajian sudah memperlihatkan bahwa katalis dengan basis logam tembaga (Cu) dapat memberikan selektivitas yang baik untuk pembentukan propanediol pada kondisi operasi yang ramah. Selektivitas yang tinggi ini disebabkan oleh karena lemahnya kemampuan logam Cu dalam memotong ikatan C-C dibandingkan memotong ikatan C-O.

(Balaraju, 2008). Katalis untuk hidrogenolisis gliserol biasanya terdiri dari 2 fungsi katalisis. Yaitu fungsionalitas asam atau basa untuk menghilangkan gugus $-OH$ dan fungsionalitas oksidasi-reduksi untuk pengikatan H_2 . Secara tradisi, komponen logam pada katalis berperan untuk mengaktivasi Hidrogen sedangkan oksida metal atau support asam/basa berperan untuk memberikan kestabilan reaksi pada kondisi asam/basa (Wang dkk, 2015).

Katalis yang disintesis dengan cara co-presipitasi atau sol gel seperti Cu/ZnO atau tembaga kromat terkadang memiliki surface area yang rendah. Komponen aktif pada katalis katalis ini tidak terdispersi secara maksimal menyebabkan tidak efektifnya fungsi logam aktif pada katalis. Sebagai kompensasi dari kelemahan tersebut, rasio katalis terhadap gliserol biasanya dibuat sedikit tinggi untuk memberikan konversi gliserol yang tinggi (Wang dkk, 2015).

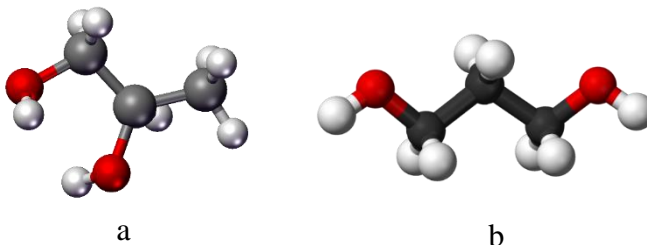
Menurut Bienholz dkk (2011), penambahan logam ketiga untuk system katalis Cu/ZnO biasanya dilakukan dengan menambahkan logam Al, Zr dan Ga untuk meningkatkan kinerja dari katalis

II.4. Produk 1,2 Propandiol

1,2 propandiol merupakan senyawa dengan rumus kimia $C_3H_8O_2$, senyawa ini memiliki nama komersial propylene glycol industrial. Secara umum, propilen glikol memiliki sifat yaitu tidak berwarna, tidak berbau, tidak berasa dan larut sempurna dalam air. Kegunaan propilen glikol dalam dunia industry cukup luas antara lain sebagai bahan pengawet maupun pelarut dalam industry makanan, sebagai obat-obatan, sebagai pelembap, dan juga berguna dalam industry farmasi untuk formula obat.

1,2-propanediol atau lebih dikenal dengan Propilen Glikol yang merupakan hasil hidrogenasi biasanya dimanfaatkan sebagai monomer pada pembuatan polyester atau poliuretan, selain digunakan juga sebagai *anti-freeze agent*, *de-icing*, zat aditif parfum, kosmetik, makanan dan obat-obatan. (Bolado,S dkk, 2010).

Propilen glikol memiliki kesamaan rumus empiris yang sama dengan 1,3 propandiol yaitu $C_3H_8O_2$, akan tetapi, keduanya memiliki perbedaan struktur molekul. Perbedaan bentuk struktur molekul propilen glikol dan 1,3 propandiol dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar II.9 (a) Struktur Molekul 1,2 Propandiol; (b) Struktur Molekul 1,3 Propandiol

Adapun sifat fisik dari 1,2 propandiol sebagai berikut :

Tabel II.2 Sifat Fisik dari 1,2 Propandiol

| Sifat Fisik | Keterangan |
|------------------------------|--------------|
| Berat Molekul | 76,1 |
| Titik Didih pada 101,3 kPa | 187,4 ° |
| Densitas pada suhu 25°C | 1,032 g/mL |
| Pada suhu 60°C | 1,006 g/mL |
| Pour Point | < -57 °C |
| Viskositas pada suhu 25°C | 48,6 Cp |
| Pada suhu 60°C | 8,42 Cp |
| Tegangan permukaan (25°C) | 36 dyn/cm |
| Panas Spesifik pada 25°C | 2,51 J/g.K |
| Titik nyala | 104 °C |
| Konduktivitas thermal (25°C) | 0,2061 W/m.K |
| Panas pembentukan | -422 Kj/mol |
| Panas penguapan | 67 Kj/mol |

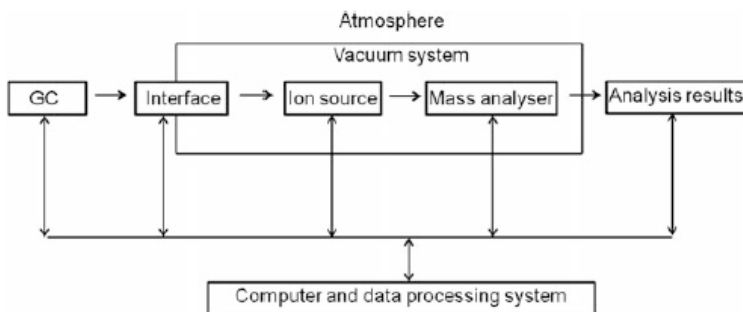
(www.msdssearch.dow.com)

II.5. Evaluasi Produk 1,2 Propandiol dan Katalis

II.5.1 Uji Gas Chromatography Mass Spectrometry

Gas Chromatography Mass Spectrometry adalah teknologi Analisa kromatografi yang paling baru. Alat ini mampu menganalisa metabolit yang memiliki polaritas rendah, titik didih yang rendah, atau bahan yang menguap setelah diderivasi. Selain itu, keuntungan dari alat ini adalah memiliki sensitivitas yang tinggi, reproduktifitas yang baik, dan memiliki biaya pengoperasian yang relative rendah (Xue, 2011).

Secara umum, gas helium digunakan untuk membantu proses Analisa dalam alat GC/MS. Helium akan dikompres di dalam silinder gas, kemudian dialirkan dengan tekanan dan laju alir yang telah disetting sebelumnya oleh regulator. Diagram alir dari proses Analisa di alat GC/MS dapat dilihat sebagai berikut:



Gambar II.8 Digram Alir Proses Analisa GC/MS

Analisa GC/MS pada penelitian ini digunakan untuk menentukan komposisi produk yang dihasilkan dari reaksi hidrogenolisis yang dilakukan.

II.6 Penelitian yang Telah Dilakukan

Tabel II.3 Penelitian-Penelitian yang Telah Dilakukan

| Penulis | Judul | Kondisi Operasi | Hasil |
|--|--|---|---|
| Jing Yuan, Shushuang Li, Lei Yu Yongmei Liu & Yong Cao (2013) | <i>Efficient catalytic hydrogenolysis of glycerol using formic acid as hydrogen source</i> | Mencari kondisi operasi terbaik proses hydrogenasi gliserol <i>in-situ</i> menggunakan katalis Cu/ZrO ₂ , dengan larutan asam formiat | Hasil terbaik dengan yield propilen glikol sebanyak 94% kondisi perbandingan molar asam formiat gliserol 1:1 selama 18 jam suhu 200°C |
| Wolosiak Hnat & Milchert E (2013) | <i>Glycerol Hydrogenolysis using in situ generated and molecular hydrogen</i> | Membandingkan penggunaan solvent donor hydrogen dan dengan penambahan hydrogen dari luar. Gliserol 70% wt dalam solvent dan 5% wt katalis Cu/Al ₂ O ₃ | Hasil terbaik didapatkan oleh penggunaan 2-propanol pada tekanan inert 1.7 MPa, dengan selektifitas 40% dan konversi 81% |

| | | | |
|---|--|---|--|
| Gandarias, Pedro Luis Arias, Sara G. Fernandez, J. Requies, Mohammed E.D. (2012). | <i>Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation Glycerol Conversion to 1,2-propanediol</i> | Membandingkan penggunaan solvent molekul donor hydrogen Metanol, 2-propanol dan asam formiat pada tekanan inert 45 bar suhu 453K katalis Ni-Cu/Al ₂ O ₃ | Selektivitas dan Konversi maksimum didapatkan dengan menggunakan solvent asam formiat dengan efisiensi donor hydrogen sebesar 73% |
| V-L Yfanti, E.S Vasiliadou, A.Lemonidou (2016) | <i>Glycerol Hydrodeoxygenation aided by in-situ H₂ generation via methanol aqueous phase reforming over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst</i> | Mengkaji penambahan konsentrasi methanol, waktu reaksi, suhu tekanan inert N ₂ Dan membandingkan pengaruh CO ₂ , N ₂ dan H ₂ sebagai gas penekan terhadap aktivitas katalitik | Konversi gliserol dan selektivitas terhadap propilen glikol tinggi dengan waktu reaksi 1 jam suhu 250°C dengan penambahan konsentrasi dari metanol |

| | | | |
|---|--|--|--|
| Dasari Mohanprasad, A, Pim-Pahn Kiatsimkul, William R Sutterlin, Galen J. Suppes (2005) | <i>Low Pressure Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol</i> | Mencari kondisi operasi terbaik proses hydrogenasi gliserol menjadi propilen glikol, dengan parameter penggunaan katalis $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (Copper-chromite), berat katalis, suhu, & tekanan hidrogen | Hasil terbaik dengan menggunakan Copper-chromite yang merupakan katalis yang efektif. Dengan kondisi operasi 200°C , 200 psi. Water Content gliserol minimal, Wt. % of Catalyst 10-15 %. |
| Gandarias, Pedro Luis Arias, Sara G. Fernandez, J. Requies, Mohammed E.D. (2011) | <i>Liquid-phase Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source</i> | Mengkaji hidrogenolisis secara in-situ dengan penambahan 2-propanol sebagai larutan donor pada katalis bimetal Ni-Cu/ Al_2O_3 | 2-propanol dinilai lebih efektif dibandingkan <i>aqueous phase reforming</i> , perbedaan mekanisme reaksi antara penambahan hidrogen dari luar dan melalui transfer hidrogenasi |

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

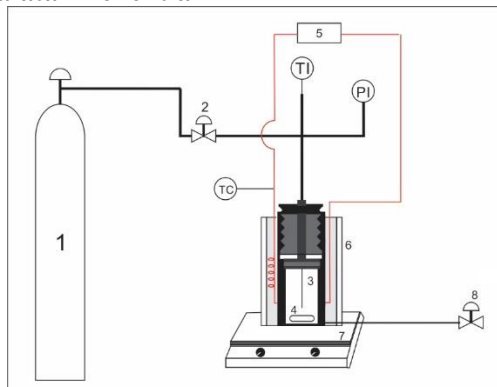
Penelitian hidrogenolisis gliserol menjadi 1,2 propanediol dilakukan dengan memasukkan campuran gliserol dan larutan donor kedalam reaktor *Stainless Steel Cup* berukuran 50 mL menggunakan katalis Cu/ZnO yang dikontakkan pada temperatur 220°C pada tekanan 20 bar dengan kecepatan stirres 550 rpm. Sampel yang diperoleh dari proses hidrogenolisis dalam bentuk liquid. Sampel liquid dianalisis dengan *Gas Chromatography Mass Spectrophotometry* (GC-MS), *High Performance Liquid Chromatography* dan Spektrofotometri UV-VIS.

III.1. Bahan yang Digunakan dalam Proses Hidrogenolisis

Adapun bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Gliserol
2. Gas Nitrogen
3. 2-Propanol
4. Katalis Cu/ZnO
5. Aquadest

III.2. Peralatan Penelitian



Gambar 3.1 Peralatan Proses Hidrogenolisis

Keterangan :

1. Tabung Gas N₂
2. *Valve Input*
3. Reaktor *Stainless Steel*
4. *Magnetic bar*
5. *Heater*
6. *Isolator*
7. *Magnetic Stirrer*
8. *Valve Outlet*

Spesifikasi:

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *Stainless Steel* yang terbuat dari *stainless steel type 316*. *Tubing* diperoleh dari *Swagelok*. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 1/2 in, diameter dalam 3,8 cm, panjang 4,5 cm dengan volume 50 mL. Di dalam reaktor dipasang *thermocouple* tipe K dengan ukuran 1/16 in yang diperoleh dari *As One*, Korea sebagai sensor agar suhu di dalam reaktor sesuai dengan *setting point*. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* (*Schuh Technology*) dengan pembacaan tekanan maksimum 250 bar.

III.3. Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah:

1. Larutan Donor Hidrogen = 2-propanol
2. Waktu hidrogenolisis = 1 jam, 3 jam, 5 jam, 7 jam, 9 jam, 11 jam
3. Perbandingan gliserol : larutan donor hidrogen = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 (% mol)

III.4. Prosedur Penelitian

III.4.1 Tahap Persiapan

1. Mencampurkan gliserol dengan 2-propanol sesuai dengan variabel yang telah ditentukan
2. Mengaduk campuran tersebut hingga homogen

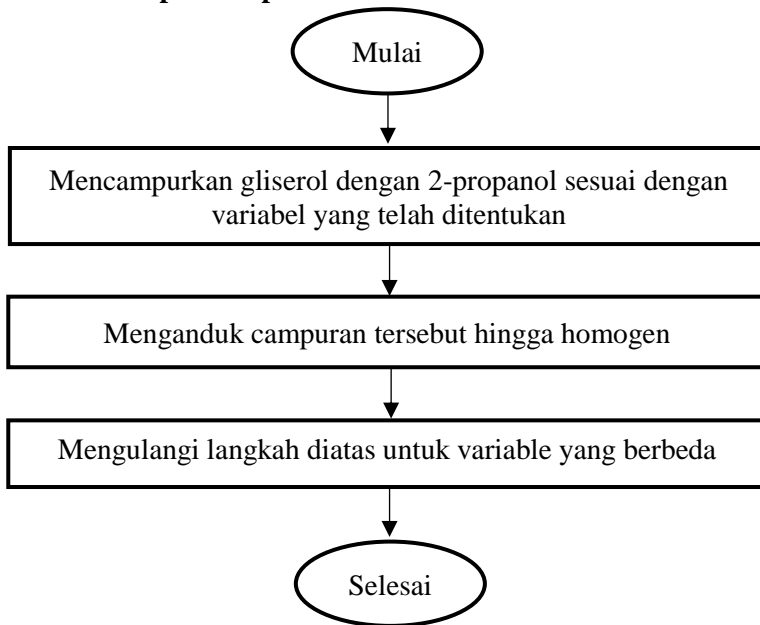
3. Mengulangi langkah diatas untuk variable yang berbeda

III.4.2 Tahap Hidrogenolisis Gliserol

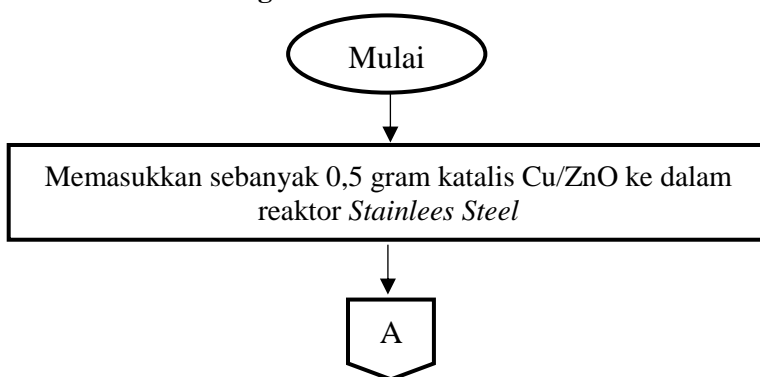
1. Memasukkan sebanyak 0,5 gram katalis Cu/ZnO ke dalam reaktor *Stainlees Steel*
2. Mengalirkan gas nitrogen secara perlahan untuk menghilangkan udara yang ada di dalam reactor selama 2 menit
3. Memasukkan larutan gliserol dan donor hydrogen sebanyak 20 ml ke dalam reactor *Stainless Steel Cup*
4. Membuka *valve* gas N₂ secara pelan-pelan untuk membersihkan udara di dalam reaktor selama 2 menit kemudian menutup lubang keluaran udara untuk menaikkan tekanan reaktor hingga 20 bar
5. Melakukan cek kebocoran pada sistem rangkaian alat hidrogenolisis menggunakan air sabun
6. Mengoperasikan pemanas pada temperatur sebesar 220°C dengan kecepatan stirrer sebesar 550 rpm
7. Melakukan proses hidrogenolisis sesuai dengan variabel waktu dan perbandingan mol yang telah ditentukan
8. Setelah waktu reaksi yang ditentukan tercapai, *valve outlet* dibuka secara perlahan untuk menurunkan tekanan dan mengambil produk liquid yang akan dianalisa. Penghentian reaksi dilakukan dengan cara pendinginan mendadak dimana tubing menuju *valve outlet* tersebut terlebih dahulu diberi pendingin berupa kain yang dibasahi dengan air dingin
9. Mensentrifugasi produk liquid dingin untuk memisahkan antara produk dengan padatan katalis
10. Mengulang prosedur di atas untuk setiap variabel berubah
11. Sampel liquid dianalisis dengan *Gas Chromatography Flame Ionization Detector* (GC-FID) dan spektrofotometer UV-VIS.

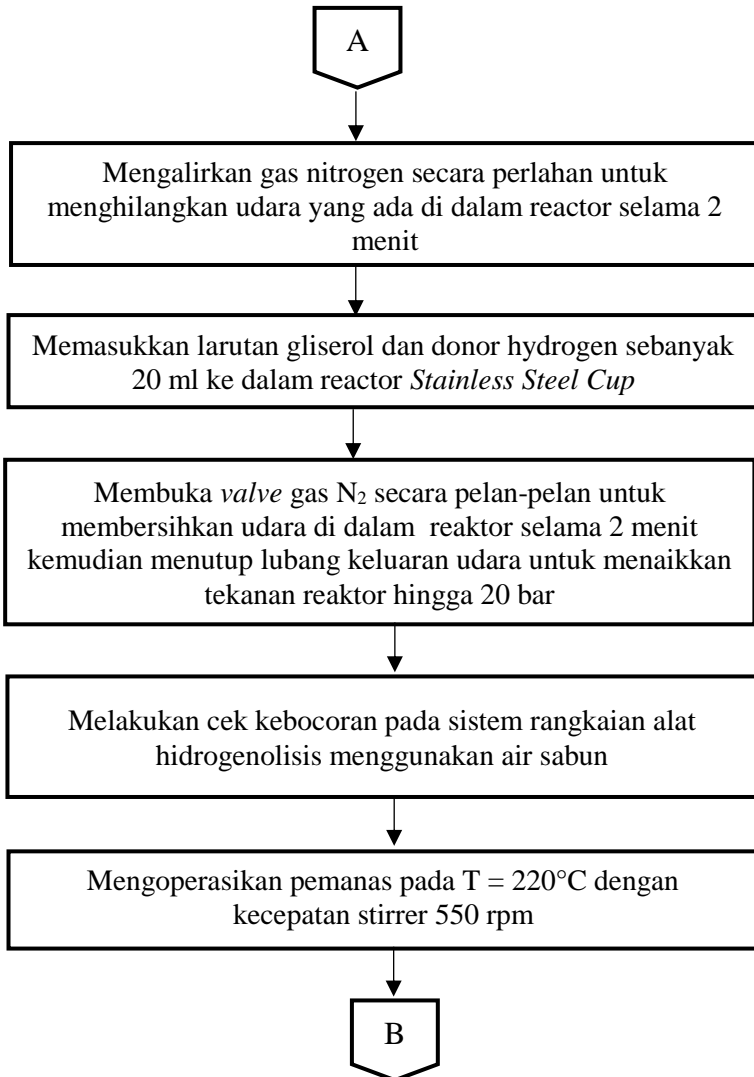
III.5. Diagram Alir Penelitian

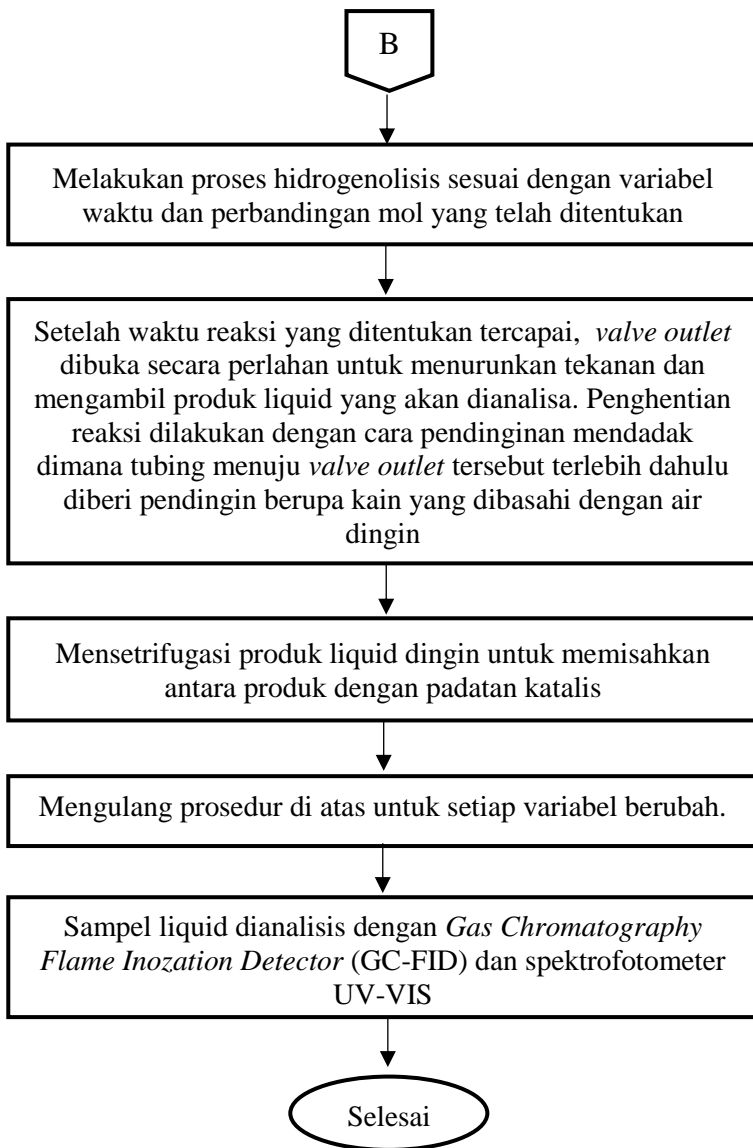
III.5.1 Tahap Persiapan



III.5.2 Proses Hidrogenolisis Gliserol







III.6. Tahap Analisa

III.6.1 Analisa Produk Menggunakan *Gas Chromatography*

Analisa produk hasil penelitian menggunakan *Gas Chromatography* dilakukan dengan metode external standard untuk mengetahui kandungan yang terbentuk dalam produk reaksi hidrogenolisis secara kualitatif. Adapun spesifikasi tahapan prosedur analisa tersebut sebagai berikut :

1. Spesifikasi alat *Gas Chromatography* (GC)
 - Jenis Alat : GC HP 6890
 - Jenis Kolom : HP-1
2. Kondisi Operasi
 - Suhu kolom awal : 80°C
 - Holding time : 5 menit
 - Rate kenaikan : 3°C/ menit
 - Gas Pembawa : He
 - Split ratio : 1:100
 - Volume sampel yang diinjeksikan : 1 µl

III.6.2 Analisa Produk Menggunakan *High Performance Liquid Chromatography*

Analisa produk hasil penelitian menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* dilakukan dengan metode external standard untuk mengetahui konsentrasi 1,2 propandiol yang terkandung dalam produk reaksi hidrogenolisis secara kuantitatif. Adapun spesifikasi tahapan prosedur analisa tersebut sebagai berikut :

- Jenis detektor : Zorbac ODS- C18
- Eluent : air 100%
- Stoptime : 7 menit
- Laju alir gas : 2 ml/ menit
- Pressure : 222 bar

III.6.3 Analisa Produk Menggunakan Spektrofotometer UV-VIS

Produk hasil reaksi hidrogenolisis dianalisa menggunakan metode spektrofotometer UV-VIS untuk mengetahui kandungan gliserol sisa yang terdapat dalam produk. Adapun tahapan analisa tersebut sebagai berikut :

III.6.3.1 Tahap Persiapan

1. Membuat larutan stok asam asetat (CH_3COOH) 1,6 M dalam 50 mL
2. Membuat larutan stok ammonium asetat 4 M dalam 50 mL
3. Membuat larutan asetil aseton 0,2 M
4. Membuat larutan natrium periodat 10 mM
5. Membuat larutan *Working Solvent*
6. Membuat larutan *Glycerol Reference Stock Solution* dengan menimbang kira-kira 150 mg gliserol kemudian dilarutkan dengan *Working Solvent* dalam labu ukur 50 mL
7. Membuat larutan *Glycerol Reference Working Solution* dengan melarutkan 1 mL larutan *Glycerol Reference Stock Solution* dengan *Working Solvent* di dalam labu ukur 100 mL

III.6.3.2 Tahap Pembuatan Kurva Kalibrasi

1. Menyiapkan tabung reaksi dan memasukkan 0,00; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00; 1,25; 1,5; 1,75; 2,00 ml *Glycerol Reference Working Solution* pada masing-masing tabung reaksi
2. Menambahkan *Working Solvent* hingga mencapai volume 2 mL pada masing-masing tabung reaksi
3. Menambahkan 1,2 mL larutan natrium periodat 10 mM dan mengocoknya selama 30 detik
4. Menambahkan 1,2 ml larutan asetiaseton 0,2 M, kemudian memasukkan kedalam bak air thermostated

- bersuhu 70°C selama 1 menit dan mengaduk secara manual
- Setelah waktu reaksi selesai, tabung reaksi harus segera didinginkan dengan merendam tabung dalam wadah yang berisi air dingin dan suhu sampel dijaga konstan pada suhu 20-25°C.
 - Sampel siap terbaca dalam spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang sebesar 410 nm.

III.6.3.3 Tahap Analisa Sampel

- Mengambil 1 ml sampel produk reaksi hidrogenolisis kemudian diencerkan dengan *working solvent* hingga pengenceran 1000 kali dalam 10 ml
- Mengambil 0,5 ml sampel yang telah diencerkan tersebut kedalam tabung reaksi
- Menambahkan 1,5 ml *working solvent*
- Menambahkan 1,2 mL larutan natrium periodat 10 mM dan mengocoknya selama 30 detik
- Menambahkan 1,2 ml larutan asetiaseton 0,2 M, kemudian memasukkan kedalam bak air thermostated bersuhu 70°C selama 1 menit dan mengaduk secara manual
- Setelah waktu reaksi selesai, tabung reaksi harus segera didinginkan dengan merendam tabung dalam wadah yang berisi air dingin dan suhu sampel dijaga konstan pada suhu 20-25°C.
- Sampel siap terbaca dalam spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang sebesar 410 nm.
- Pada sampel blanko disiapkan dengan cara yang sama sebagai sampel, setelah penambahan 2 ml (*working solvent*) ke dalam tabung reaksi.

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

BAB IV

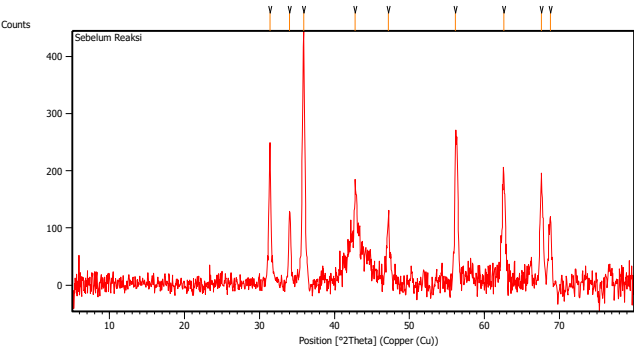
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hidrogenolisis merupakan proses penghilangan atom oksigen pada senyawa organik yang diikuti dengan penambahan atom hidrogen pada susunan senyawa tersebut. Proses ini disertai pemutusan ikatan C-O atau ikatan C-C lalu secara berurutan atom karbon akan mengikat atom H pada senyawa tersebut dengan bantuan katalis logam. (*Vasiliadou dkk, 2016*). Proses hidrogenolisis gliserol dengan 2-propanol terdiri dari pelepasan molekul hidrogen dari 2-propanol dilanjutkan dengan pemotongan ikatan C-O pada gliserol, dimana molekul hidrogen tersebut akan ditambahkan pada senyawa gliserol yang telah kehilangan oksigen untuk membentuk propandiol dan atom oksigen yang terlepas tersebut akan membentuk H₂O (*Martin & Gandarias, 2013*). Menurut Gandarias (2011), reaksi transfer hidrogenasi gliserol menggunakan 2-propanol sebagai larutan donor hidrogen dapat menghasilkan produk utama berupa 1,2 propandiol. Beberapa parameter seperti waktu reaksi dan jumlah larutan donor yang ditambahkan sangat mempengaruhi reaksi transfer hidrogenasi. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh waktu proses transfer hidrogenasi dan pengaruh penambahan 2 propanol sebagai larutan donor hidrogen terhadap konversi dan yield 1,2 propanediol. Pada penelitian ini, proses transfer hidrogenasi dilakukan dengan bantuan katalis logam Cu/ZnO. Larutan gliserol-2propanol sesuai dengan perbandingan mol masing-masing bersama katalis Cu/ZnO seberat 0,5 gram dimasukkan ke dalam *Stainless Steel Reactor* dengan suhu operasi sebesar 220°C, tekanan 20 bar dan diaduk menggunakan *stirrer bar* dengan kecepatan 550 rpm selama kurun waktu 1 jam sampai 11 jam. Produk liquid hasil reaksi tersebut di analisa menggunakan *Gas Chromatography Mass Spektrophotometer* untuk mengetahui komponen yang terdapat pada produk secara kualitatif, *High Performance Liquid Chromatography* untuk mengetahui kandungan 1,2 propandiol yang terbentuk dan *Spectrophotometer*

UV-VIS untuk mengetahui konsentrasi gliserol yang tersisa setelah proses reaksi hidrogenolisis.

IV.1. Karakterisasi Katalis Cu/ZnO Sebelum dan Sesudah Reaksi

Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah Cu/ZnO, dimana logam Cu di *support* oleh oksida ZnO. Database JCPDS-Card 80-1917 digunakan untuk menentukan pola difraksi yang terbentuk oleh oksida CuO, sedangkan pola difraksi Cu ditentukan berdasarkan database JCPDS-Card-04-0836. Berikut merupakan hasil Analisa XRD pada katalis sebelum reaksi dan setelah reaksi :



Gambar IV.1 Diffraktrogram Katalis Cu/ZnO Sebelum Reaksi

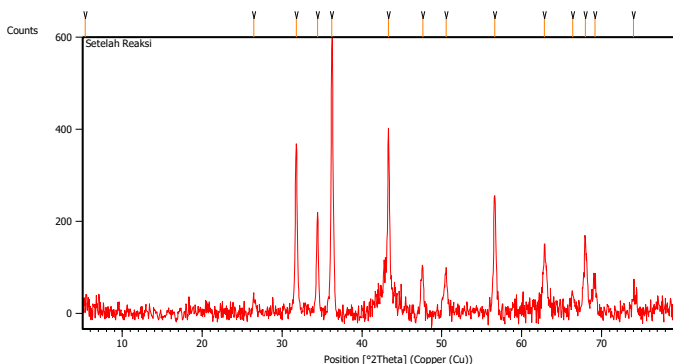
Data sudut intensitas yang didapatkan dari Gambar IV.1 tersebut dibandingkan dengan standar yang tertera pada Tabel IV.1:

Tabel IV.1 Data Sudut Intensitas dan Standar JCPDS untuk CuO

| Pos. [°2Th.] | JCPDS 80-1917 |
|--------------|---------------|
| 35.8821 | 35.502 |
| 47.163 | 48.658 |
| 62.598 | 61.492 |

Hasil dari pendekatan data intensitas dengan standar JCPDS-Cards-80-1917 menunjukkan bahwa pada katalis Cu/ZnO sebelum reaksi terdapat kristal CuO. Data intensitas CuO dalam katalis yang

digunakan dapat ditunjukkan pada posisi 35.8821° , 47.163° dan 62.598° .



Gambar IV.2 Diffraktogram Katalis Cu/ZnO Setelah Reaksi

Data sudut intensitas dari Gambar IV.2 tersebut kemudian dibandingkan dengan standar yang tertera pada Tabel IV.2 sebagai berikut:

Tabel IV.2 Data Sudut Intensitas dan Standar JCPDS untuk Cu

| Pos. [2θ .] | <i>JCPDS 04-0836</i> |
|---------------------|----------------------|
| 43.3191 | 43.297 |
| 50.5248 | 50.433 |
| 74.0307 | 74.13 |

Hasil dari pendekatan data intensitas dengan standar *JCPDS-Cards-04-0836* menunjukkan bahwa pada katalis Cu/ZnO setelah reaksi ternyata terbentuk kristal Cu. Data intensitas Cu dalam katalis yang digunakan dapat ditunjukkan pada posisi 43.3191° , 50.5248° dan 74.0307° . Dari Tabel IV.1 dibandingkan dengan Tabel IV.2, adanya kristal Cu pada katalis setelah digunakan dalam reaksi ini menunjukkan bahwa kristal CuO tereduksi menjadi kristal Cu. Hal tersebut dapat disebabkan karena pada saat reaksi hidrogenolisis kristal CuO mengikat atom H dan kemudian melepaskannya, sehingga bilangan oksidasi Cu tersebut menjadi turun (Wang & Liu, 2007).

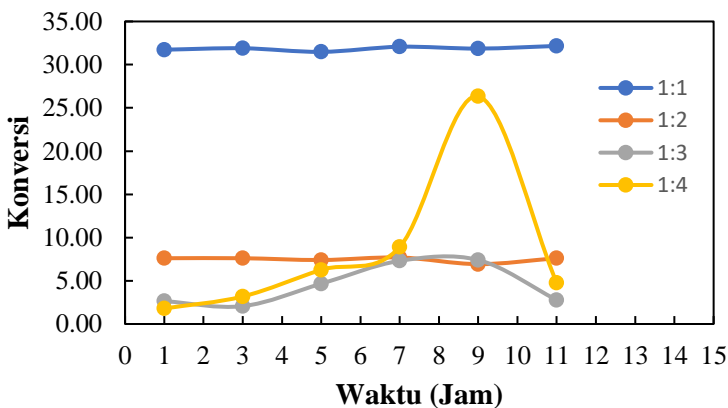
Ukuran kristal CuO maupun Cu pada katalis sebelum dan setelah reaksi dapat dihitung dengan persamaan Scherrer :

$$D = \frac{0.90 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dari hasil perhitungan, pada katalis sebelum reaksi memiliki ukuran rata-rata sebesar 32.6701 nm, sedangkan katalis setelah reaksi berukuran 42.2206. Perubahan ukuran katalis yang cukup besar ini karena katalis tersebut teragglomerasi selama proses hidrogenolisis berlangsung. Selain itu, agglomerasi katalis dengan kemungkinan adanya *sintering* yang terjadi dapat menutup surface area pada katalis sehingga sisi aktif katalis semakin berkurang dan dapat berdampak pada konversi serta yield produk yang dihasilkan.

IV.2 Pengaruh Perbandingan Mol Gliserol dengan Mol Larutan Donor Hidrogen Terhadap Konversi Gliserol

Dalam proses hidrogenolisis gliserol menggunakan metode *Catalytic Transfer Hydrogenation*, perbandingan mol larutan donor dan mol gliserol sangat berpengaruh terhadap konversi gliserol yang dihasilkan. Hal ini dapat terlihat pada Gambar IV.3 yang menunjukkan pengaruh perbandingan mol gliserol : mol larutan donor hidrogen dalam rentang waktu tertentu terhadap konversi gliserol.



Gambar IV.3 Grafik Konversi Gliserol Terhadap Waktu Reaksi pada Berbagai Perbandingan Mol_{gliserol} : Mol_{2-propanol}

Pada Gambar IV.3 dapat terlihat bahwa pada perbandingan mol gliserol dan mol 2-propanol sebesar 1:1 memiliki konversi yang paling tinggi yaitu bernilai kurang lebih 32%. Kemudian konversi gliserol menurun secara signifikan pada perbandingan mol gliserol : mol 2-propanol sebesar 1:2 yang bernilai kurang lebih 7%. Sedangkan pada variabel 1:3 dan 1:4 memiliki nilai yang lebih kecil, namun semakin lama waktu, konversi yang diperoleh mengalami peningkatan dan penurunan yang fluktuatif. Semakin menurunnya konversi ini kemungkinan diakibatkan karena gliserol dan 2-propanol saling berebut untuk menempati sisi aktif yang diberikan pada katalis logam (*Gandarias dkk, 2011*). Kemungkinan ini dapat diperkuat dengan analisa jumlah *Turn Over Number* dari katalis, yang belum dilakukan. Dengan semakin banyaknya jumlah mol 2-propanol yang digunakan maka bagian aktif katalis akan lebih mudah mengadsorpsi molekul 2-propanol untuk membentuk senyawa alkoksi berupa isoproposikda. Selain itu, adanya agglomerasi yang kemudian disusul dengan *sintering* pada katalis kemungkinan juga dapat mempengaruhi sehingga konversi yang dihasilkan cukup kecil.

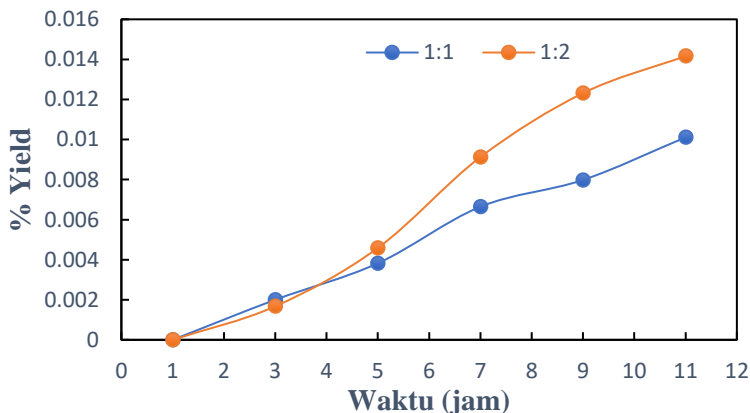
IV.3. Pengaruh Waktu Reaksi Transfer Hidrogenasi Terhadap Konversi Gliserol

Seperti yang terlihat pada Gambar IV.3, konversi gliserol untuk perbandingan mol 1:1 pada 1 jam hingga 11 jam tidak mengalami perubahan yang signifikan. Kondisi ini juga berlaku untuk perbandingan mol sebesar 1:2, walaupun terjadi penurunan konversi pada waktu transfer hidrogenasi 9 jam. Kecenderungan pada hasil konversi gliserol yang tidak menampilkan perubahan yang signifikan ini identik aktivitas katalitik yang relatif stabil walaupun waktu reaksi mencapai 11 jam. Hal ini kemungkinan dapat disebabkan oleh sisi aktif katalis yang lebih mudah untuk mengadsorpsi molekul 2-propanol sehingga pada waktu reaksi mencapai 11 jam konversi gliserol tidak menunjukkan perubahan yang signifikan (*Gandarias,2011*).

Namun, pada variabel 1:3 dan 1:4 perubahan konversi yang fluktuatif terjadi seiring bertambahnya waktu. Sehingga untuk menjelaskan peristiwa yang terjadi ini diperlukan proses pengkajian lebih lanjut.

IV.4. Pengaruh Perbandingan Mol Gliserol dengan Mol 2-Propanol Terhadap Yield 1,2 Propandiol

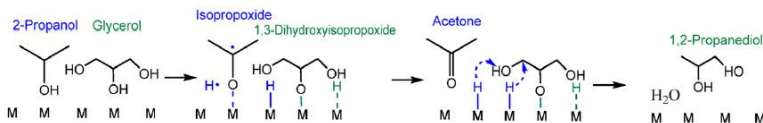
Perbandingan Mol Gliserol dengan Mol 2-propanol sebagai larutan donor juga berpengaruh pada yield 1,2 propandiol yang terbentuk. Hal ini dapat terlihat pada Gambar IV.4 yang menunjukkan pengaruh perbandingan mol larutan donor : mol gliserol dalam rentang waktu tertentu terhadap yield 1,2 propandiol



Gambar IV.4 Yield dari 1,2 Propandiol Terhadap Waktu Reaksi pada Berbagai Perbandingan Mol_{gliserol} : Mol_{2-propanol}

Gambar IV.4 menunjukkan yield 1,2 propandiol terhadap waktu reaksi pada perbandingan mol_{gliserol} : mol_{2-propanol} sebesar 1:1 dan 1:2. Dari gambar tersebut yield 1,2 propandiol pada perbandingan 1:2 lebih tinggi dibandingkan dengan 1:1. Yield yang dihasilkan pada perbandingan 1:2 mampu mencapai 0.014%(v/v%), namun untuk 1:1 hanya sekitar 0.010%(v/v%). Hal ini menunjukkan bahwa dengan semakin banyaknya penambahan 2-propanol semakin banyak pula 2-propanol yang teradsorpsi pada

permukaan katalis sehingga memberikan ketersediaan hidrogen yang cukup untuk merubah alkoksi dari gliserol menjadi 1,2 propandiol.



Gambar IV.5 Mekanisme Reaksi *Catalytic Transfer Hydrogenation* menurut Gandarias, 2011

Ketersediaan hidrogen yang lebih banyak tersebut mampu mengubah gliserol yang teradsorpsi pada permukaan katalis menjadi 1,2 propandiol, walaupun konversi yang dihasilkan pada perbandingan 1:2 tersebut lebih rendah daripada 1:1 (Gambar IV.1). Hal ini kemungkinan dikarenakan oleh adanya perebutan sisi aktif katalis oleh 2-propanol dan gliserol (Gandarias, 2012). Selain itu, pada perbandingan 1:1, karena jumlah hidrogen kurang mampu menghidrogenasi gliserol menjadi 1,2 propandiol, adanya gliserol tersebut berubah menjadi produk lain yang mungkin lebih mudah terbentuk, sehingga yield yang dihasilkan lebih rendah.

IV.5. Pengaruh Waktu Reaksi Transfer Hidrogenasi Terhadap Yield 1,2 Propandiol

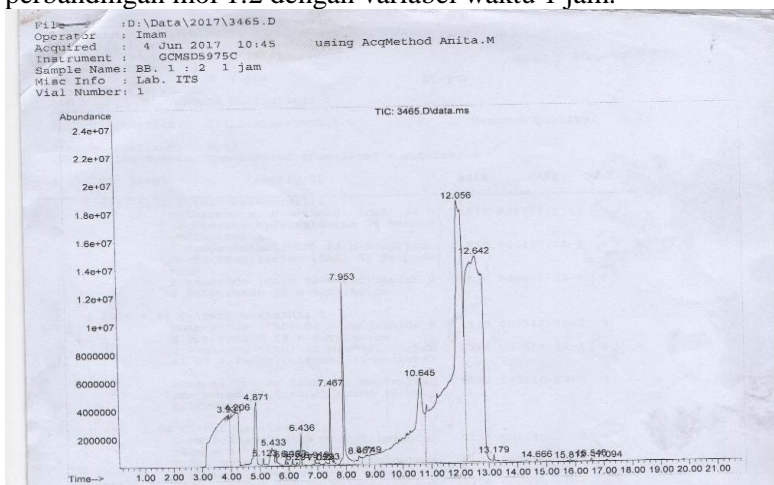
Pada Gambar IV.4 menunjukkan adanya peningkatan untuk yield 1,2 propandiol terhadap waktu reaksi dari 1 jam hingga 11 jam. Namun pada waktu 1 jam, kedua variabel perbandingan mol gliserol dan 2-propanol belum terbentuk 1,2 propandiol. Hal tersebut mungkin diakibatkan oleh belum sepenuhnya 2-propanol ter-dehidrogenasi atau terdehidrasi untuk melepas hidrogen setelah terbentuknya alkoksi pada permukaan katalis. Sehingga spesi hidrogen pada logam aktif terbatas, lalu mengakibatkan gliserol tidak melakukan hidrogenasi, justru berinteraksi dengan support asam kemudian terdehidrasi membentuk acetol (Vasiliadou dkk, 2016). Untuk membuktikan pernyataan tersebut, diperlukan kajian lebih lanjut terhadap beberapa produk samping yang mungkin terjadi akibat reaksi *catalytic transfer hydrogenation* secara kuantitatif yang belum dilakukan di penelitian ini. Selain itu,

dimungkinkan bahwa molekul hidrogen dari 2-propanol pada sisi aktif katalis tersebut belum mampu menghidrogenasi gliserol menjadi 1,2 propandioli dalam kurun waktu yang cukup cepat. *Huang dkk (2008)*, menyatakan bahwa waktu reaksi sangat esensial terhadap pembentukan 1,2 propandioli, karena diperlukan kecepatan konsumsi dari spesi hidrogen pada permukaan katalis oleh gliserol saat tahap transfer hidrogenasi berlangsung.

Dari data diatas, waktu yang paling baik untuk menghasilkan 1,2 propandioli adalah 11 jam. Namun, hal ini perlu ditinjau ulang untuk penelitian selanjutnya karena dimungkinkan yield dari 1,2 propandioli masih meningkat di jam-jam selanjutnya. *Balaraju (2008)* menyatakan bahwa hidrogenolisis memerlukan waktu reaksi yang cukup panjang.

IV.6. Analisa Kualitatif Produk melalui GC-MS

Analisa kualitatif produk diperlukan untuk melihat produk-produk yang terjadi. Gambar IV.6 merupakan hasil GC-MS pada perbandingan mol 1:2 dengan variabel waktu 1 jam.



Gambar IV.6 Hasil Kromatogram Produk dengan Perbandingan 1:2 selama 1 jam

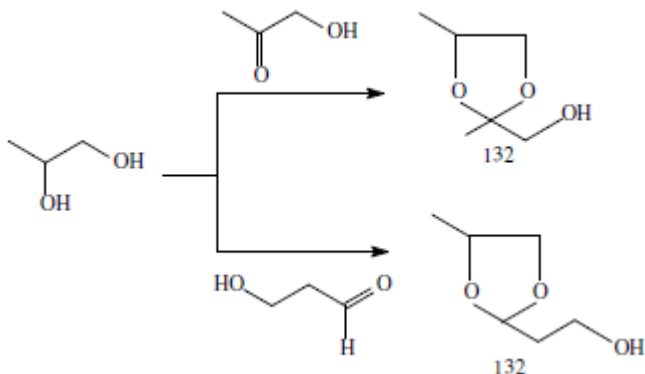
Dari Gambar IV.6, dapat dilihat bahwa pada retention time ke 7.467 terbentuk produk propylene glikol atau 1,2 propandiol, namun selain propylene glikol ternyata terdapat produk-produk lain yang memiliki rantai karbon yang lebih panjang dan terbentuk senyawa siklik. Sebagian besar senyawa yang terbentuk memiliki gugus keton atau aldehida dengan rantai panjang (C_4 - C_{12}). Daftar senyawa yang dihasilkan dapat dilihat pada Appendiks D.

Pembentukan senyawa-senyawa tersebut dimungkinkan karena adanya agglomerasi diikuti dengan sintering ataupun poisoning. Poisoning merupakan kondisi dimana katalis teracuni oleh suatu zat sehingga kinerja katalis terganggu. Karena kinerja katalis yang terganggu ini maka reaksi tidak dapat dikontrol semua pada permukaan katalis sehingga laju pembentukan produk yang tidak diinginkan semakin cepat.

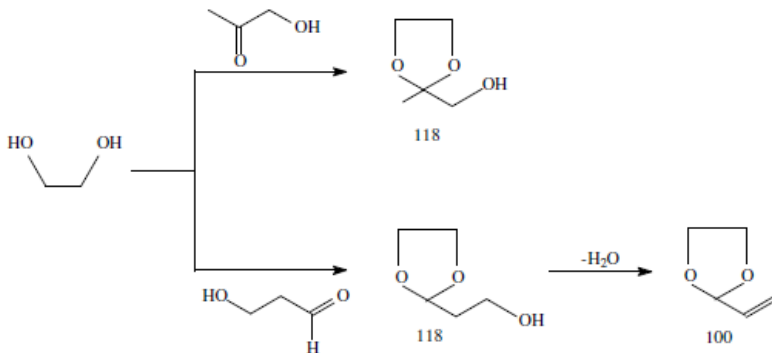
Selain hal tersebut, pembentukan senyawa yang tidak diinginkan dimungkinkan karena konsentrasi gliserol yang cukup tinggi (85%) yang menyebabkan terjadinya reaksi kondensasi aldol sehingga membentuk produk kondensasi dan selektivitas yang rendah pada pembentukan senyawa -diol (*Dasari dkk, 2005*). Pada prinsip Le Chatelier, apabila kesetimbangan terganggu maka sistem akan cenderung melawan perubahan dengan menggeser kesetimbangan, sehingga akan meningkatkan terbentuknya produk kondensasi aldol (*Van Ryneveld, 2010*). Terjadinya kondensasi aldol ini dibuktikan dengan tidak adanya produk rengkahan akibat ikatan C-C, seperti etilen glikol, metanol dan lain-lain pada GC-MS.



Gambar IV.8 Mekanisme Reaksi Kondensasi Gliserol
Membentuk Senyawa Siklik Menurut Van Ryneveld



Gambar IV.9 Mekanisme Reaksi Kondensasi 1,2 Propandiol
Membentuk Senyawa Siklik Menurut Van Ryneveld



Gambar IV.10 Mekanisme Reaksi Kondensasi dari Etilen Glikol
membentuk senyawa siklik Menurut Van Ryneveld

Halamain Ini Sengaja Dikosongkan

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Konversi terbaik didapatkan pada perbandingan komposisi mol gliserol dan mol 2-propanol pada 1:1 dengan nilai sebesar 32%. Sedangkan yield 1,2 Propandiol cenderung didapatkan pada semakin besarnya penambahan mol dari 2-propanol yaitu pada perbandingan 1:2.
2. Waktu reaksi tidak terlalu mempengaruhi pada perubahan gliserol, sehingga gliserol yang terkonversi tidak menunjukkan perubahan yang signifikan. Sedangkan yield 1,2 propandiol terus meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi, yield tertinggi di dapatkan pada perbandingan mol 1:2 selama 11 jam dengan nilai sebesar 0.14%(v/v)

V.2. Saran

1. Diperlukan penelitian lebih lanjut dengan menggunakan katalis yang berbeda sehingga dapat menyediakan fungsionalitas yang berbeda terhadap reaksi katalisis yang diinginkan. Mungkin dimulai dengan teknik persiapan katalis yang sesuai agar memberikan kinerja katalis yang lebih baik dari sisi konversi maupun yield
2. Perlu dicari komposisi terbaik antara gliserol dan larutan donor dengan konsentrasi gliserol yang lebih rendah untuk mendapatkan konversi gliserol dan yield 1,2-propanediol yang maksimal
3. Untuk hidrogenolisis *in-situ*, perlu dilakukan penelitian pada variasi suhu antara 180°C hingga 250°C karena dengan suhu 220°C masih belum mendapatkan konversi & yield produk yang maksimal

4. Perlu adanya analisa-analisa terkait katalis yang mendukung hipotesa penulis pada penelitian ini seperti analisa BET, SEM-EDX, XRD, dan TPD.

DAFTAR PUSTAKA

- Akiyama, M.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K.; Yokota, (2009). *"Hydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure"*. Appl. Catal., A 2009, 371, 60–66.
- Aramendia, M.A., Borau, V, Jimenez, C; Marinas, J.M, Ruiz, J.R, Urbano, F.J, (2001). *"Liquid-phase heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of citral on basic catalysts"*, Journal Molecular Catalyst A, 171(1-2), 2001, pp. 153-158
- Auneau, Florian.,M Checha,Jesus Hidalgo,Francisco Urbano,Alberto Marinas,Jose Marinas,Catherine Pinel.(2012). *"Catalytic Transformation of Glycerol on Several Metal System supported on ZnO"*,Catalyst Today 196(2012) p91 - p100
- Balaraju, M., Rekha, V., Prasad, P. S. S., Devi, B. L. et al., (2009) *"Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts"*.Appl. Catal. A: Gen. 2009, 354, 82–87.
- Bagheri, Samira., Nurhidayatullaili Muhd Julkapli*, Wageeh A.Yehye (2014) *"Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products"* .Renewable and Sustainable Energy Reviews 41(2015) p 113– p 127
- Behr, A. Jens Eilting, Ken Irawadi, Julia Leschinski,& Falk Lindner (2007) *"Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol"*.Critical Review:Green Chemistry DOI: 10.1039/b710561d The Royal Society of Chemistry 2008
- Bienholz, A., Raoul Blume., Axel Knop-Gericke., Frank Girgsdies., Malte Behrens., and Peter Claus.(2011) *"Prevention of Catalyst Deactivation in the Hydrogenolysis of Glycerol by Ga₂O₃-Modified Copper/Zinc Oxide Catalysts"*. J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (4), pp 999–1005.Copyright © 2010 American Chemical Society

- Bolado Silvia, Ricardo E Trevino, M. Teresa Garcia-Cubero, Gerardo Gonzalez-Benito (2010). "*Glycerol hydrogenolysis to 1,2-Propanediol over Ru/C Catalyst*". Catalyst Communication 12 (2010) 122-126 Elsevier B.V
- C. Montassier, J.C. Menezes, L.C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, (1991). "*Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified Ruthenium*", J. Mol. Catal. 70 (1) (1991) 99–110.
- Cortright, R. D., Davda, R. R., Dumesic, J. A., (2002). "*Hydrogen from catalytic reforming of biomass derived hydrocarbons in liquid water*", Nature (2002) 418, 964-967
- D'Hondt, E., Van de Vyver, S., Sels, B. F., Jacobs, P. A., (2008) "*Catalytic Glycerol Conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen*". Chemistry Communication. 6011-6012
- Dasari Mohanprasad, A, Pim-Pahn Kiatsimkul, William R Sutterlin, Galen J. Suppes (2005). "*Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol*". Applied Catalyst A: General 281 (2005) 225-231 Elsevier B.V
- Dieuzeide M. L., M. Jobbagy, N. Amadeo (2016). "*Vapour-Phase Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Cu/Al₂O₃ Catalyst at Ambient Hydrogen Pressure*". I&EC Research American Chemical Society
- Esti Van Ryneveeld (2010). "*The Hydrogenolysis of Glycerol to Lower Alcohol*". Theses. Doctor of Philosophy in The School of Chemistry University of Kwa-Zulu Natal Durban-South Africa
- Gandarias I, Pedro Luis A, Sara G Fernandez, Jesus Requies, Mohammad El Doukkali, M. B. Guemez (2011). "*Liquid Phase Glycerol Hydrogenolysis, to 1,2-Propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as Hydrogen Source*". Journal of Catalyst 282(2011) 237-247 Elsevier B.V.
- Gandarias I, Pedro Luis A, Sara G Fernandez, Jesus Requies, Mohammad El Doukkali (2012). "*Hydrogenolysis through*

- catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-Propanediol*". Catalyst Today 195(2012) 22-31 Elsevier B.V.
- Handoko, P. & Setyawan. (2003). "*Aktivitas katalis Cr-Zeolit dalam reaksi konversi katalitik fenol dan metil isobutil keton*". Jurnal Ilmu Dasar Vol. 4 No.2: 70-76. IPB.
- Harahap, Hendar. (2008). "*Optimasi Transesterifikasi Refinery Bleached Deodorized Palm Oil Menjadi Metil Ester Menggunakan Katalis Lithium Hidroksida*". Medan: Tesis Program Studi Pascasarjana Teknik Kimia. Universitas Sumatera Utara.
- Hughes, R. (1984). "*Deactivation of Catalyst*". London: Academic Pres Inc.
- Istadi. (2010). "*Jenis-Jenis Katalis*". Semarang: Catalyst Technology Lecture.
- J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, (2007). "*Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals*", Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 7164–7183.
- Jeroen ten Dam & Ulf Hanefeld (2011). "*Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols*" ChemSusChem 2011, 4, 1017 – 1034 DOI: 10.1002/cssc.201100162
- Jing Yuan, Shushuang Li, Lei Yu Yongmei Liu & Yong Cao (2013). "*Efficient catalytic hydrogenolysis of glycerol using formic acid as hydrogen source*" Chinese Journal of Catalyst 34–2066-2074.
- Johnstone, R. A. W., Wilby, A. H., (1981) "*Metal-assisted reactions part 10*". Tetrahedron 1981, 37, 3667–3670.
- Kemendag. (2016). *Kementrian Perdagangan Republik Indonesia*. Retrieved Oktober 19, 2016, from <http://www.kemendag.go.id/id/economic-profile/indonesia-export-import/development-of-goods-imports-by-group>
- Martin, A. U, Armbruster. I, Gandarias., P.L, Arias (2013). "*Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in-situ generated hydrogen- A critical review*". Eur.J.Lipid Sci.Tech.2013, 115.p9-p27

- Maris, E. P.; Davis, R. J. (2007). "*Hydrogenolysis of glycerol over carbonsupported Ru and Pt catalysts*". J. Catal. 2007, 249, 328–337.
- Mane R.D., Rode, C.V., (2012). "*Continous dehydration and hydrogenolysis of glycerol over non-chromium copper catalyst*". Org Process Res. Dev. 16, 1043–1052.
- Mary J. Biddy, Christopher Scarlata, and Christopher Kinchin (2016) "*Chemicals from Biomass*:"
- Mario Pagliaro,* Rosaria Ciriminna, Hiroshi Kimura, Michele Rossi, & Cristina Della Pina (2007) "*From Glycerol to Value-Added Products*" Article in Angewandte Chemie International Edition. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 4434 – 4440
- Moraes ,T.S., Raimundo C.R. Neto , Mauro C.R., Lisiane V.M.,Marios Kourtelesis., X.Verykios., Fábio B. N. (2015) "*Effects of Ceria Morphology on Catalytic Performance of Ni/CeO₂ Catalysts for Low Temperature Steam Reforming of Ethanol*".Topics in Catalysis.Volume 58, Issue 4–6, pp 281–294
- Musolino, M.G., Scarpino, L.A., Maurellio, F., Pietropaolo, R (2009). "*Selective Transfer Hydrogenolysis promoted by supported Palladium Catalys in the absence of Hydrogen*" Green Chem 2009 11, (153-158)
- Panyad, Suchart., Siriporn Jongpatiwut., Thammanoon Sreethawong.,Thirasak Rirksomboon.,Somchai Osuwan (2011). "*Catalytic Dehydroxilation of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO/Al₂O₃ catalysts*" Catalysis Today 174 p 59 - p 64
- Perosa, A. and P. Tundo. (2005). *Selective hydrogenolysis of glycerol with raney nickel.* Industrial and Engineering Chemistry Research 44(23): 8535-8537.
- Perry, R.H. and D.W. Green. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook.* pp2-39. McGraw Hill : NewYork.
- Purwanto. (2013, September 30). *Ini Cara Pemerintah Tekan Impor BBM.* Retrieved Oktober 19, 2016, from

- Kompas.com:<http://bisniskeuangan.kompas.com/read/2013/09/30/1344379/Ini.Cara.Pemerintah.Tekan.Impor.BBM>
- Qadariyah, L., Mahfud, Sumarno, Siti Machmudah, Wahyudiono, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto. (2011). *"Degradation of glycerol using hydrothermal process"*. Bioresource Technology 102 (2011) 9267–927
- R, Xue., Wu H, Liu T, Ma C, Deng C, Zeng H, Shen X.(2011).*"GC/MS-based metabolomic approach to validate the role of urinary sarcosine and target biomarkers for human prostate cancer by microwave-assisted derivatization."* Analytical Bioanalytical Chem. 2011 Aug;401(2):635-46.
- Roy, Debdu, Bala Subarniam & Raghunath V Chaudhari (2010) *"Aqueous phase hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol without external hydrogen addition"*.Catalyst Today 156 (2010) 31-37
- Shishido, T., Manabu Yamamoto, Dalin Li, yan Tian, Hiroyuki Morioka, Masahide Honda, Tsuneji Sano, Katsuomi Takehira (2006).*"Water-Gas-Shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by Homogenous Precipitation"*. Applied Catalysis A:General.303.62
- Shinmi Y., Koso, S., Kubota., T., Nakagawa., Tomishige, K (2010) *"Modification of Rh/SiO_xcatalyst for thehydrogenolysis of glycerol in water"*.Appl, Catalyst B:Environtment 94, 318-326
- T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake and T. Suzuki,(2005) *"Energy Fuels"*, 19 (2005) 1761-1762.
- Ulyani, Visti. (2008). *"Reaksi Katalisis Oksidasi Vanili Menjadi Asam Vanilat Menggunakan Katalis TiO₂Al₂O₃ (1:1) Yang Dibuat Dengan PEG 6000"*. Jakarta: Skripsi Jurusan Kimia - FMIPA. Universitas Indonesia.
- Utomo, P.M., dan Endang, W.L. (2007). *"Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalisis Heterogen"*. Yogyakarta: Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA. ISBN: 978-979-99314-2-9.

- Van Gerpen, Jon (2005) "*Biodiesel processing and production.*" Fuel Processing Technology Volume 86, Issue 10, 25 June 2005, Pages 1097-1107 Copyright © 2004 Elsevier B.V.
- Wolosiak Hnat & Milchert E (2013). "*Glycerol hydrogenolysis using in-situ generated and molecular hydrogen*" Institute of Organic Chemical Technology, West Pomeranian University of Technology Szczecin, Poland
- Wang, S.; Haichao Liu, (2007) "*Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu–ZnO Catalysts*". Catalysis Letters.117 p 62–p 67.
- Wang, S.; Zhang, Y.; Liu, H. (2010) "*Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu–ZnO Composite Catalysts: Structural Requirements and Reaction Mechanism*". Chem. - Asian J.2010, 5, 1100–1111.
- Watanabe, M*. Iida T, Aizawa Y, Aida TM, Inomata H. (2006) "*Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water*". Bioresour Technol. 2007 Apr 98 (6):1285-90
- Xia, S., Yuan, Z., Wang L., Chen P., Hou, Z., (2012) "*Catalytic production of 1,2-propanediol from glycerol in bio-ethanol solvent*". Bioresource Technology 104, (814-817)
- Yfanti V.L.; E.S Vasilliadou.; A Lemonidou. (2016) "*Glycerol Hydrodeoxygenation aided by in-situ H₂ generation via methanol aqueous phase reforming over Cu-ZnOAl₂O₃ catalyst-*". Catal Sci Technology.,2016.

DAFTAR NOTASI

| | |
|--------|----------------------------|
| BM | = Berat Molekul (gram/mol) |
| P | = Tekanan (bar) |
| T | = Suhu (°C) |
| t | = Waktu (jam) |
| ρ | = Densitas (g/ml) |

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

APPENDIKS A1

Menghitung Volume Gliserol dan 2-Propanol yang Dibutuhkan Sesuai dengan Variabel Perbandingan Mol

Data yang didapatkan :

- Densitas Gliserol = 1,22 gram/cm³
- Densitas 2-propanol = 0,786 gram/cm³
- BM Gliserol = 92,0774
- BM 2-Propanol = 60,0906

Perbandingan mol gliserol : mol 2-propanol = 1 : 1 sehingga,

$$1 \text{ mol 2-propanol} = 1 \text{ mol gliserol}$$

$$\frac{\text{Berat 2-propanol}}{\text{BM 2-propanol}} = 1 \frac{\text{Berat gliserol}}{\text{BM gliserol}}$$

$$\text{Berat 2-propanol} = 1 \frac{\text{Berat gliserol}}{\text{BM gliserol}} \times \text{BM 2-propanol}$$

$$\text{Berat 2-propanol} = 1 \frac{\text{Berat gliserol}}{92,0774} \times 60,0906$$

$$\text{Berat 2-propanol} = 0,65260965 \text{ Berat gliserol}$$

>> Mencari Berat bahan masing-masing

$$\text{Volume gliserol 85\%} + \text{Volume 2-propanol 99,5\%} = 23 \text{ ml}$$

$$\frac{\text{Massa gliserol 85\%}}{\rho \text{ gliserol 85 \%}} + \frac{\text{Massa 2-propanol 99,5\%}}{\rho \text{ 2-propanol 99,5 \%}} = 23 \text{ ml}$$

$$\frac{\text{Massa H}_2\text{O} + \text{Massa gliserol}}{\rho \text{ gliserol 85 \%}} + \frac{\text{Massa H}_2\text{O} + \text{Massa 2-propanol}}{\rho \text{ 2-propanol 99,5 \%}} = 23 \text{ ml}$$

$$\frac{(0,176 M_{\text{gliserol}}) + M_{\text{gliserol}}}{\rho \text{ gliserol 85 \%}} + \frac{(0,0005 M_{\text{2-propanol}}) + M_{\text{2-propanol}}}{\rho \text{ 2-propanol 99,5 \%}} = 23 \text{ ml}$$

$$\frac{(0,176 M_{\text{gliserol}}) + M_{\text{gliserol}}}{1,22} + \frac{(0,0003 M_{\text{gliserol}}) + 0,653 M_{\text{gliserol}}}{0,786} = 23 \text{ ml}$$

$$\frac{1,176 M_{\text{gliserol}}}{1,22} + \frac{0,653 M_{\text{gliserol}}}{0,786} = 23 \text{ ml}$$

$$\frac{0,925 M_{\text{gliserol}} + 0,797 M_{\text{gliserol}}}{0,95892} = 23 \text{ ml}$$

$$1,721 M_{\text{gliserol}} = 22,05516 \text{ ml}$$

$$M_{\text{gliserol}} = 12,813 \text{ gram}$$

$$M_{\text{gliserol+air}} = 15,074 \text{ gram}$$

$$M_{\text{2-propanol}} = 8,362 \text{ gram}$$

$$M_{\text{2-propanol+air}} = 8,3662 \text{ gram}$$

Sehingga volume bahan yang dibutuhkan untuk perbandingan mol sebesar 1 : 1 adalah

$$\begin{aligned} \text{Volume gliserol 85\%} &= \frac{\text{Massa gliserol 85\%}}{\rho_{\text{gliserol 85\%}}} \\ &= \frac{15,074}{1,22} \\ &= 12,4 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Volume 2-propanol} &= \frac{\text{Massa 2 propanol 99,5\%}}{\rho_{\text{2-propanol 99,5\%}}} \\ &= \frac{8,3662}{0,786} \\ &= 10,6 \text{ ml} \end{aligned}$$

Prosedur pembuatan larutan gliserol dengan rasio mol gliserol : mol 2 propanol sebesar 1:1 adalah sebagai berikut :

1. Mengambil gliserol 85% sebanyak 12,4 ml
2. Mengambil 2-propanol 99,5% sebanyak 10,6 ml
3. Memasukkan kedua bahan tersebut ke dalam gelas ukur, dan aduk hingga homogen
4. Perlakukan yang sama diaplikasikan untuk variable perbandingan mol lainnya.

APPENDIKS B

Analisa Kadar Gliserol Menggunakan Spektrofotometer UV-VIS

B.1 Persiapan Reagen

1. Menyiapkan larutan asam asetat 1,6 M
2. Menyiapkan larutan ammonium asetat 4 M
3. Menyiapkan larutan Asetil aseton 0,2 M. dengan cara :
Melarutkan dalam tabung reaksi:
 - 0,2 ml (195 mg) acetilacetone
 - 5 ml larutan asam asetat 1,6 M
 - 5 ml larutan ammonium asetat 4 M
4. Membuat Larutan Natrium periodat 10 mM, dengan cara :
 - Menimbang 21 mg natrium metaperiodate (NaIO_4)
 - Memasukkan ke dalam labu ukur 10 ml
 - Memasukkan 5 ml larutan asam asetat 1,6 M
 - Mengocok untuk melarutkan periodatnya
 - Menambahkan 5 ml larutan ammonium asetat 4 M
5. Membuat larutan “*working solvent*”, dengan cara :
 - Mencampurkan etanol 95% dan aquadest dengan perbandingan volume yang sama
6. Membuat “*Glycerol Reference Stock Solution*” dengan cara :
 - Menimbang kira-kira 150 mg (akurasi $\pm 0,1$ mg) gliserol
 - Memasukkan ke dalam 50 ml labu ukur terkalibrasi
 - Melarutkan dengan “*working solvent*” hingga mencapai batas labu ukur
 - Larutan ini kira-kira mengandung 3 mg/ml gliserol
7. Membuat “*Glycerol reference working solution*” dengan cara :
 - Memasukkan 1 ml “*Glycerol Reference Stock Solution*” ke dalam labu ukur 100 ml terkalibrasi
 - Melarutkan dengan “*working solvent*” hingga 100 ml
 - Larutan ini mengandung 0,03 mg/ml gliserol

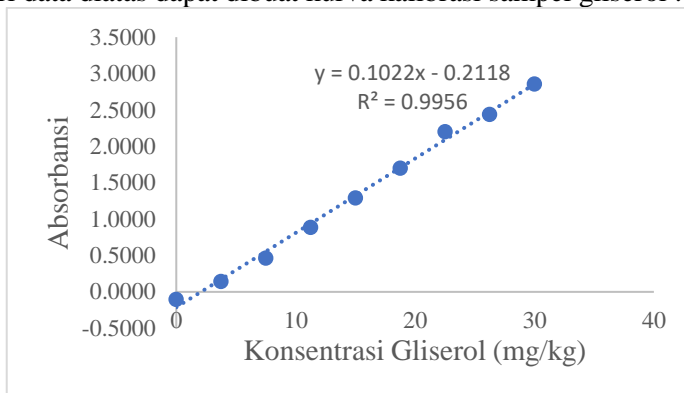
B.2 Persiapan Kurva Kalibrasi

1. Menyiapkan tabung reaksi dan memasukkan 0,00; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00; 1,25; 1,5; 1,75; 2,00 ml *Glycerol Reference Working Solution* pada masing-masing tabung reaksi
2. Menambahkan *Working Solvent* hingga mencapai volume 2 mL pada masing-masing tabung reaksi
3. Menambahkan 1,2 mL larutan natrium periodat 10 mM dan mengocoknya selama 30 detik
4. Menambahkan 1,2 ml larutan asetiaseton 0,2 M, kemudian memasukkan kedalam bak air thermostated bersuhu 70°C selama 1 menit dan mengaduk secara manual
5. Setelah waktu reaksi selesai, tabung reaksi harus segera didinginkan dengan merendam tabung dalam wadah yang berisi air dingin dan suhu sampel dijaga konstan pada suhu 20-25°C.
6. Sampel siap terbaca dalam spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang sebesar 410 nm.

Tabel B.1 Data Kalibrasi Sampel untuk Kurva Standart

| Jumlah glycerol working solution (ml) | Konsentrasi Gliserol (mg/kg) | Absorbansi |
|---------------------------------------|------------------------------|------------|
| 0 | 0 | -0,1000 |
| 0,25 | 3,75 | 0,1460 |
| 0,50 | 7,5 | 0,4657 |
| 0,75 | 11,25 | 0,8880 |
| 1,00 | 15 | 1,2923 |
| 1,25 | 18,75 | 1.7000 |
| 1,50 | 22,5 | 2,2037 |
| 1,75 | 26,25 | 2,4407 |
| 2,00 | 30 | 2,8567 |

Dari data diatas dapat dibuat kurva kalibrasi sampel gliserol :



Gambar B.1 Kurva Kalibrasi Gliserol

B.3 Tahap Analisa Sampel

1. Mengambil 1 ml sampel produk reaksi hidrogenolisis kemudian diencerkan dengan *working solvent* hingga pengenceran 1000 kali dalam 10 ml
2. Mengambil 0,5 ml sampel yang telah diencerkan tersebut kedalam tabung reaksi
3. Menambahkan 1,5 ml *working solvent*
4. Menambahkan 1,2 mL larutan natrium periodat 10 mM dan mengocoknya selama 30 detik
5. Menambahkan 1,2 ml larutan asetiaseton 0,2 M, kemudian memasukkan kedalam bak air thermostated bersuhu 70°C selama 1 menit dan mengaduk secara manual
6. Setelah waktu reaksi selesai, tabung reaksi harus segera didinginkan dengan merendam tabung dalam wadah yang berisi air dingin dan suhu sampel dijaga konstan pada suhu 20-25°C.
7. Sampel siap terbaca dalam spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang sebesar 410 nm.
8. Pada sampel blanko disiapkan dengan cara yang sama sebagai sampel, setelah penambahan 2 ml (*working solvent*) ke dalam tabung reaksi.

B.4 Penentuan Konsentrasi Gliserol dalam Sampel

Dari kurva kalibrasi pada Gambar A.2.1 diatas, didapatkan persamaan :

$$Y = 0,1022 x + 0,2218 \dots\dots\dots (A.1)$$

Selanjutnya persamaan A.2.1 digunakan untuk mengetahui konsentrasi sample gliserol yang dianalisa. Setelah mengukur nilai absorbansi sample gliserol melalui tahap Analisa sampel, masukkan nilai absorbansi yang didapatkan sebagai Y. Misal pada sampel perbandingan 1 : 1 pada waktu 1 jam didapatkan nilai absorbansi sebesar 3,452. Sehingga persamaam A.1 menjadi:

$$3,452 = 0,1022 x + 0,2218$$

$$x = 35,8493 \text{ mg/kg}$$

Didapatkan nilai x sebagai konsentrasi gliserol sebesar 35,8493 mg/kg. Lalu, nilai tersebut dikalikan dengan 1000 (karena sebelumnya sampel diencerkan hingga 1000kali)

Maka nilai $x = 35849,3 \text{ mg/kg}$

$$x = 35,8493 \text{ g/kg}$$

Dengan cara yang sama untuk menghitung konsentrasi gliserol pada penelitian variable lainnya.

Dibawah ini merupakan data hasil Analisa konsentrasi gliserol dalam perbandingan mol gliserol : mol 2-propanol sebesar 1:1

Tabel B.2 Data Konsentrasi Gliserol dengan Perbandingan mol Gliserol : Mol 2-propanol sebesar 1: 1

| Waktu (jam) | Absorbansi | Konsentrasi (mg/kg) | Konsentrasi (gr/kg) | Konsentrasi (mol/kg) |
|-------------|------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | 3,452 | 35,8493 | 35,8493 | 0,3893 |
| 3 | 3,443 | 35,7613 | 35,7613 | 0,3883 |
| 5 | 3,45 | 35,9798 | 35,9798 | 0,3907 |
| 7 | 3,427 | 35,6699 | 35,6699 | 0,3873 |
| 9 | 3,457 | 35,7808 | 35,7808 | 0,3885 |
| 11 | 3,421 | 35,6210 | 35,6210 | 0,3868 |

APPENDIKS C

Perhitungan Konversi Gliserol

C.1 Perhitungan Konversi Gliserol

Konversi gliserol dapat dihitung dengan persamaan :

$$\text{Konversi} = \frac{\text{mol gliserol awal} - \text{mol gliserol akhir}}{\text{mol gliserol awal}} \times 100\% \dots\dots\dots \text{C.1}$$

Data yang digunakan :

BM Gliserol = 92,1 gram/mol

Langkah-langkah menentukan konversi gliserol :

- Menghitung konsentrasi awal gliserol untuk perbandingan yang sama, yaitu pada perbandingan mol gliserol : mol 2-propanol = 1:1. Didapatkan nilai konsentrasi gliserol awal sebesar 52,5121 g/kg.
- Konsentrasi tersebut dikonvert menjadi satu mol/kg dengan membagi BM :

$$\text{konsentrasi (mol/kg)} = \frac{\text{Massa gliserol terlarut (g/kg)}}{\text{BM Gliserol (gram/mol)}} \dots\dots\dots \text{A.3.2}$$

- Dari persamaan A.3.2 maka konsentrasi yang dinyatakan dalam mol/kg untuk variabel perbandingan mol gliserol : mol 2-propanol sebesar 1:1 dan waktu reaksi 1 jam yaitu :

$$\text{konsentrasi awal (mol/kg)} = \frac{\text{Massa gliserol terlarut (g/kg)}}{\text{BM Gliserol (gram/mol)}}$$

$$\text{konsentrasi awal (mol/kg)} = \frac{52,512}{92,1}$$

$$\text{konsentrasi awal (mol/kg)} = 0,5703$$

$$\text{konsentrasi akhir (mol/kg)} = \frac{\text{Massa gliserol terlarut (g/kg)}}{\text{BM Gliserol (gram/mol)}}$$

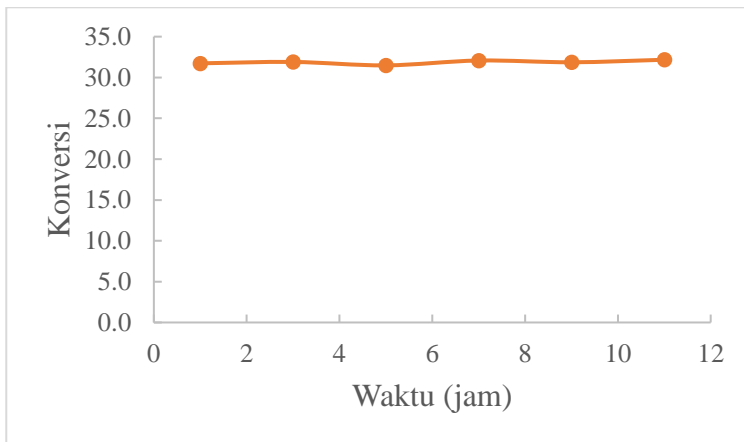
$$\text{konsentrasi akhir (mol/kg)} = \frac{35,8493}{92,1}$$

$$\text{konsentrasi akhir (mol/kg)} = 0,3893$$

- Data konsentrasi gliserol diatas selanjutnya dimasukkan ke persamaan A.3.1, sehingga didapatkan konversi sebesar 31,73 %

Tabel C.1 Data Konversi Untuk Variabel Rasio Mol Gliserol :
Mol 2-propanol sebesar 1:1 Pada Berbagai Waktu Reaksi

| Waktu (Jam) | Kons. Gliserol (gr/kg) | BM Gliserol (gr/mol) | Kons. awal gliserol (mol/kg) | Kons. akhir gliserol (mol/kg) | Konversi |
|-------------|------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|----------|
| 1 | 52,512 | 92,1 | 0,5703 | 0,3893 | 31,73 |
| 3 | 52,512 | 92,1 | 0,5703 | 0,3883 | 31,90 |
| 5 | 52,512 | 92,1 | 0,5703 | 0,3907 | 31,48 |
| 7 | 52,512 | 92,1 | 0,5703 | 0,3873 | 32,07 |
| 9 | 52,512 | 92,1 | 0,5703 | 0,3885 | 31,86 |
| 11 | 52,512 | 92,1 | 0,5703 | 0,3868 | 32,17 |

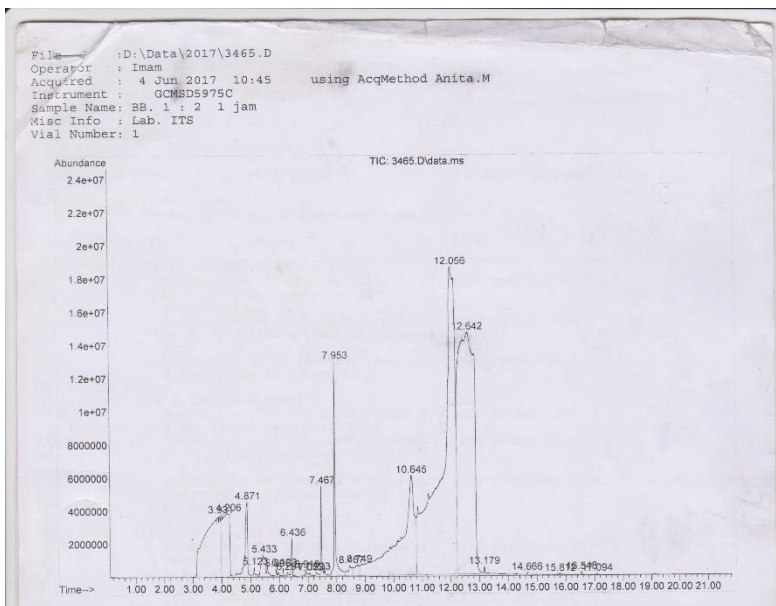


Gambar C.1 Konversi Gliserol dengan Perbandingan Mol gliserol : Mol 2-propanol = 1:1

- Melakukan cara yang sama untuk variable yang lainnya

APPENDIKS D

Data Analisa Gas Chromatography Mass Spectrophotometer



Library Search Report

Path : D:\Data\2017\
 File : 3465.D
 Acq On : 4 Jun 2017 10:45
 Operator : Imam
 Sample : BB. 1 : 2 1 jam
 Misc : Lab. ITS
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

1/2

1/3

EG

Acetol / Glisoxalid

(CC-PND)

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

| Pk# | RT | Area | Library/ID | Ref# | CAS# | Qual |
|-----|-------|------|--|--------|-------------|------|
| 1 | 3.933 | 8.14 | C:\Database\W9N11.L Methanamine, N-methoxy- (CAS) \$ \$ 0 ,N-Dimethylhydroxylamine \$ \$ Methox ymethylamine 1-Propanamine (CAS) \$ \$ n-Propylami ne \$ \$ Propylamine (CAS) \$ \$ Propana mine Butanamide (CAS) \$ \$ n-Butyramide \$ \$ Butyramide \$ \$ n-Butylamide | 1079 | 001117-97-1 | 5 |
| | | | | 830 | 000107-10-8 | 5 |
| | | | | 5520 | 000541-35-5 | 5 |
| 2 | 4.207 | 4.04 | C:\Database\W9N11.L Butanamide (CAS) \$ \$ n-Butyramide \$ \$ Butyramide \$ \$ n-Butylamide 3-Pentanol (CAS) \$ \$ Diethyl carbin ol \$ \$ 3-Pentyl alcohol \$ \$ pentan-3 -ol Butanal, oxime (CAS) \$ \$ Butyraldeh yde oxime \$ \$ Butanal oxime \$ \$ Buty laldoxime | 5520 | 000541-35-5 | 5 |
| | | | | 6224 | 000584-02-1 | 4 |
| | | | | 5545 | 000110-69-0 | 4 |
| 3 | 4.871 | 1.68 | C:\Database\W9N11.L O-Methylisourea \$ \$ Methyl imidocar bamate # Urea, methyl- (CAS) \$ \$ N-Methylure a \$ \$ Methylurea \$ \$ 1-Methylurea Urea, methyl- \$ \$ Methylurea \$ \$ Mon omethylurea \$ \$ N-Methylurea \$ \$ 1-M ethylurea | 2430 | 002440-60-0 | 5 |
| | | | | 2403 | 000598-50-5 | 4 |
| | | | | 2406 | 000598-50-5 | 4 |
| 4 | 5.123 | 0.13 | C:\Database\W9N11.L Methyl(methyl-4-deoxy-2-O-methyl.b eta,1-threo-hex-4-enolpyranosid)ur onate 2-methylpropylmethyl ether Methyl 4-O-acetyl-2-O-methyl-3,6-d ideoxy-d-glucopyranoside | 229360 | 052545-23-0 | 50 |
| | | | | 6362 | 998006-36-2 | 47 |
| | | | | 229779 | 998229-77-9 | 38 |
| 5 | 5.432 | 0.82 | C:\Database\W9N11.L BUTYRIC ACID-2-D1 Butane, 2,2'-thiobis- (CAS) \$ \$ 3,5 -Dimethyl-4-thiaheptane Butane, 2,2'-thiobis- \$ \$ sec-Butyl Sulfide \$ \$ Di-sec-butyl sulfide | 5824 | 998005-82-4 | 43 |
| | | | | 60475 | 000626-26-6 | 38 |
| | | | | 60473 | 000626-26-6 | 18 |
| 6 | 5.895 | 0.13 | C:\Database\W9N11.L 1-Propanol, 3,3'-oxybis- \$ \$ 1,3-Di propylene glycol 1-Propanol, 3,3'-oxybis- \$ \$ 1,3-Di propylene glycol 3-Heptanol, 4-methyl- (CAS) \$ \$ 4-M ethyl-3-heptanol \$ \$ 4-Methyl-5-hep tanol | 40945 | 002396-61-4 | 72 |
| | | | | 40946 | 002396-61-4 | 72 |
| | | | | 37325 | 014979-39-6 | 56 |
| 7 | 6.136 | 0.07 | C:\Database\W9N11.L PROPYLENGLYCOL, TBS-1X Methanamine, N,N-dimethyl-, N-oxid e \$ \$ Trimethylamine oxide SILANOL, (1,1-DIMETHYLETHYL)DIMETH | 819840 | 000000-00-0 | 50 |
| | | | | 2844 | 001184-78-7 | 50 |
| | | | | 39073 | 018173-64-3 | 40 |

Narkoba.M Sun Jun 04 11:11:12 2017

Page: 1

Library Search Report

Path : D:\Data\2017\
 File : 3465.D
 Acq On : 4 Jun 2017 10:45
 Operator : Imam
 Sample : BB.1 : 2 1 jam
 Misc : Lab. ITS
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

| PK# | RT | Area% | Library/ID | Ref# | CAS# | Qual |
|--------------------------------------|-------|-------|---|--------|-------------|------|
| YL- \$\$ SILANOL, TERT-BUTYLDIMETHYL | | | | | | |
| 8 | 6.290 | 0.04 | C:\Database\W9N11.L 2-Cyclopenten-1-one (CAS) \$\$ Cyclopentenone 2-Cyclopenten-1-one \$\$ Cyclopenten-3-one 2-Cyclopenten-1-one \$\$ Cyclopenten-3-one 2-Cyclopenten-1-one \$\$ Cyclopenten-3-one | 3581 | 000930-30-3 | 80 |
| | | | | 3579 | 000930-30-3 | 80 |
| | | | | 3578 | 000930-30-3 | 80 |
| 9 | 6.439 | 0.36 | C:\Database\W9N11.L 3-(1,3-Dihydroxyisopropyl)-1,5,8,11-tetraoxacyclohexadecane N-Methylthioacetamide Pentanedioic acid, 3-[(trimethylsilyl)oxy]-, dimethyl ester (CAS) | 485493 | 109773-64-0 | 78 |
| | | | | 6487 | 005310-10-1 | 78 |
| | | | | 316261 | 055590-89-1 | 78 |
| 10 | 6.920 | 0.10 | C:\Database\W9N11.L 2-Hydroxy-3-hexanone (CAS) \$ 3-He xanone, 2-hydroxy- (CAS) 3-Hydroxy-2-hexanone Pantolactone \$ 2(3H)-Furanone, dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-, (R) | 22509 | 054073-43-7 | 64 |
| | | | | 22582 | 998022-58-2 | 35 |
| | | | | 36138 | 000599-04-2 | 32 |
| 11 | 7.051 | 0.04 | C:\Database\W9N11.L 2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl-2,4-(1H,3H)-pyrimidinedione (CAS) \$ Ura \$ RU 12709 \$ Pyrod \$ Piro d \$ Uracil 2,5-dimethyl-3(2H)-furanone \$ 3(2H)-FURANONE, 2,5-DIMETHYL-, | 17655 | 998017-65-5 | 49 |
| | | | | 17295 | 000066-22-8 | 43 |
| | | | | 17529 | 998017-52-9 | 43 |
| 12 | 7.291 | 0.08 | C:\Database\W9N11.L 2,5-Hexanedione \$.alpha.,.beta.-Diacetylthane \$ Acetonyl acetone 2,5-Hexanedione (CAS) \$ Diacetonyl 1 \$ 2,5-Hexanedione \$ Acetonylacetone 2,5-Dioxohexane \$ Hexane-2,5-dione | 19812 | 000110-13-4 | 50 |
| | | | | 19824 | 000110-13-4 | 50 |
| | | | | 20123 | 998020-12-3 | 50 |
| 13 | 7.469 | 0.79 | C:\Database\W9N11.L 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-, (S)- 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-, (S)- 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl- \$.alpha.,.beta.-Isopropylideneglycerol | 38996 | 022323-82-6 | 90 |
| | | | | 38998 | 022323-82-6 | 90 |
| | | | | 38915 | 000100-79-8 | 83 |
| 14 | 7.955 | 2.15 | C:\Database\W9N11.L Silane, ethoxytrimethyl- (CAS) \$ ETHANOL TMS ETHER \$ TRIMETHYL-ETHOXY-SILANE Ethane, 1,1,2,2-tetraethoxy- \$ 1, 1,2,2-Tetraethoxyethane | 24046 | 001825-62-3 | 50 |
| | | | | 197021 | 003975-14-2 | 43 |

Library Search Report

Path : D:\Data\2017\
 Data File : 3465.D
 Acq On : 4 Jun 2017 10:45
 Operator : Imam
 Sample : BB. 1 : 2 1 jam
 Misc : Lab. ITS
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

| PK# | RT | Area% | Library/ID | Ref# | CAS# | Qual |
|-----|--------|-------|--|----------------------------|---|----------------|
| | | | Silane, ethoxytrimethyl- \$ \$ Ethoxy trimethylsilane \$ \$ Trimethylethoxy silane | 24044 | 001825-62-3 | 43 |
| 15 | 8.464 | 0.35 | C:\Database\W9N11.L { Butane, 2,2'-thiobis- \$ \$ sec-Butyl Sulfide \$ \$ Di-sec-butyl sulfide { 1,1-D2-2-(D3-METHYL)-4-METHYL-1-PE NITRENE Diglycerol \$ \$ 1,2-Propanediol, 3,3' '-oxybis- \$ \$.alpha.,.alpha.'-Digl ycerol | 60473 9720 97796 | 000626-26-6 040316-94-7 000627-82-7 | 53 53 45 |
| 16 | 8.751 | 0.45 | C:\Database\W9N11.L { BUTYRIC ACID-2-D1 { 1,2,3-Propanetriol (CAS) \$ \$ Glycer ol \$ \$ Glycol \$ \$ Glycerin \$ \$ Osmogl yn { Diglycerol \$ \$ 1,2-Propanediol, 3,3' '-oxybis- \$ \$.alpha.,.alpha.'-Digl ycerol | 5824 7099 97796 | 998005-82-4 000056-81-5 000627-82-7 | 38 38 37 |
| 17 | 10.645 | 12.66 | C:\Database\W9N11.L Ethane, 1,1,1-triethoxy- \$ \$ Orthoa cetic acid, triethyl ester { Butane, 2,2'-thiobis- \$ \$ sec-Butyl Sulfide \$ \$ Di-sec-butyl sulfide { 3-Methyl-4-fluoro-5,6-dihydro-4H-(1,2)-oxazine | 90153 60472 23207 | 000078-39-7 000626-26-6 998023-20-7 | 56 40 9 |
| 18 | 12.058 | 35.76 | C:\Database\W9N11.L Urea, N'-(3,4-dichlorophenyl)-N-me thoxy-N-methyl- (CAS) { Methanamine, N-methoxy- (CAS) \$ \$ O { ,N-Dimethylhydroxylamine \$ \$ Methox ymethylamine { Methanamine, N-methoxy- (CAS) \$ \$ O { ,N-Dimethylhydroxylamine \$ \$ Methox ymethylamine | 315951 1076 1079 | 000330-55-2 001117-97-1 001117-97-1 | 9 5 5 |
| 19 | 12.641 | 32.05 | C:\Database\W9N11.L { 1,2,3-Propanetriol (CAS) \$ \$ Glycer ol \$ \$ Glycol \$ \$ Glycerin \$ \$ Osmogl yn { Methanamine, N-methoxy- \$ \$ Methyla mine, N-methoxy- { Methanamine, N-methoxy- (CAS) \$ \$ O { ,N-Dimethylhydroxylamine \$ \$ Methox ymethylamine | 7105 1077 1076 | 000056-81-5 001117-97-1 001117-97-1 | 9 5 5 |
| 20 | 13.179 | 0.07 | C:\Database\W9N11.L 2-Dodecanone \$ \$ Decyl methyl keton e \$ \$ Dodecan-2-one \$ \$ Methyl decyl ketone 2-Dodecanone \$ \$ Decyl methyl keton e \$ \$ Dodecan-2-one \$ \$ Methyl decyl ketone 2-Dodecanone \$ \$ Decyl methyl keton | 142168 142167 142166 | 006175-49-1 006175-49-1 006175-49-1 | 93 70 64 |

Library Search Report

Data Path : D:\Data\2017\
 Data File : 3465.D
 Acq On : 4 Jun 2017 10:45
 Operator : Imam
 Sample : BB, 1 : 2 1 jam
 Misc : Lab. ITS
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

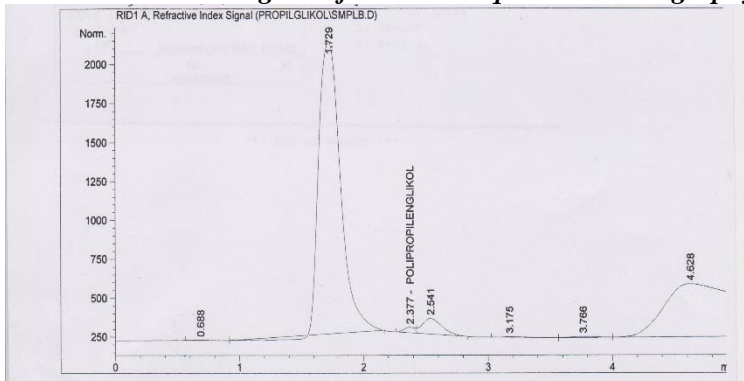
| PK# | RT | Area% | Library/ID | Ref# | CAS# | Qual |
|-----|--------|-------|---|----------------------------|---|----------------|
| | | | e \$\$ Dodecan-2-one \$\$ Methyl decyl ketone | | | |
| 21 | 14.667 | 0.02 | C:\Database\W9N11.L 2-Tridecanone (CAS) \$\$ Methyl unde cyl ketone \$\$ Tridecan-2-one 2-Tridecanone \$\$ Methyl undecyl ke poje \$\$ Methyl undecyl ketone 2-Tridecanone \$\$ Methyl undecyl ke poje \$\$ Methyl undecyl ketone | 177939 177941 177943 | 000593-08-8 000593-08-8 000593-08-8 | 95 95 94 |
| 22 | 15.811 | 0.04 | C:\Database\W9N11.L Cyclobutylsilane \$\$ Silane, cyclob utyl- Cyclobutylsilane \$\$ Silane, cyclob utyl- (CAS) Benzeneethanol, .alpha.-[2-(dimeth ylamino)-1-methylethyl]-.alpha.-ph enyl- | 4992 4991 418921 | 080249-73-6 080249-73-6 000126-04-5 | 22 22 18 |
| 23 | 16.550 | 0.03 | C:\Database\W9N11.L 2-Tetradecanone 2-TRIDEKANONE \$\$ TRIDEKAN-2-ONE 2-TRIDEKANONE \$\$ 2-TRIDEKANONE (N ATURAL) 2-Tridecanone (CAS) \$\$ Methyl unde cyl ketone \$\$ Tridecan-2-one | 216473 177936 177945 | 002345-27-9 000593-08-8 000593-08-8 | 97 80 80 |
| 24 | 17.093 | 0.01 | C:\Database\W9N11.L Dodecanoic acid, 1-methylethyl est er \$\$ Isopropyl laurate Isopropyl dodecanoate \$\$ ISOPROPYL ESTER OF LAURIC ACID Isopropyl palmitate \$\$ Hexadecanoi c acid, 1-methylethyl ester | 302115 302117 460931 | 010233-13-3 010233-13-3 000142-91-6 | 62 58 38 |

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

APPENDIKS E

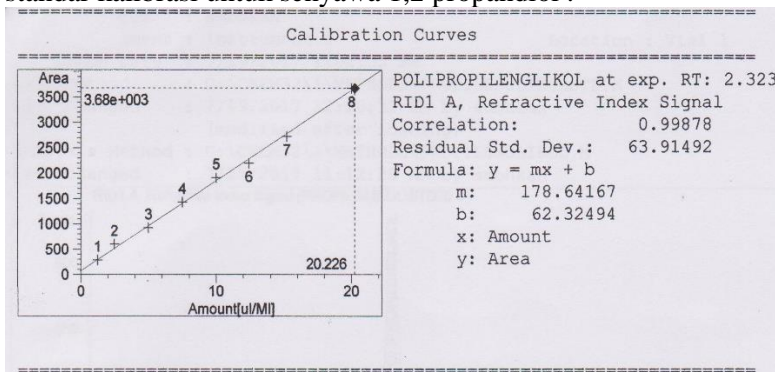
Hasil Analisa *High Performance Liquid Chromatography*

E.1 Hasil Analisa *High Performance Liquid Chromatography*



Gambar E.1 Hasil Analisa Sampel Pada Variabel Perbandingan 1:2 Selama 3 Jam

Dari kurva kalibrasi standar senyawa yang diinginkan, selanjutnya dapat dicari presentase produk yang terkandung dalam sampel melalui analisa HPLC. Gambar E.2 merupakan kurva standar kalibrasi untuk senyawa 1,2 propandiol :



Gambar E.2 Kurva Kalibrasi untuk senyawa 1,2 Propandiol

Dengan membandingkan hasil grafis analisa sampel dengan kurva kalibrasi maka didapatkan hasil analisa yang tertera pada Tabel E.1 :

Tabel E.1 Laporan Konsentrasi Sampel pada Variabel Perbandingan 1:2 Selama 3 Jam

External Standard Report

| | | | | | | |
|---|------|----------------------|---------------------|------------|-----|--------------------|
| Sorted By | : | Signal | | | | |
| Calib. Data Modified | : | 7/19/2017 4:13:43 PM | | | | |
| Multiplier | : | 1.0000 | | | | |
| Dilution | : | 1.0000 | | | | |
| Sample Amount | : | 1.00000 [ul/Ml] | (not used in calc.) | | | |
| Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs | | | | | | |
| Signal 1: RID1 A, Refractive Index Signal | | | | | | |
| RetTime | Type | Area | Amt/Area | Amount | Grp | Name |
| [min] | | [nRIU*s] | | [ul/Ml] | | |
| ----- ----- ----- ----- ----- ----- | | | | | | |
| 2.377 | BV | 211.93254 | 3.95160e-3 | 8.37473e-1 | | POLIPROPYLENGLIKOL |
| Totals : | | | | 8.37473e-1 | | |

Dari Tabel E.1 didapatkan bahwa konsentrasi produk 1,2 propandiol pada variabel perbandingan 1:2 selama 3 jam adalah 0.837473µl/ml. Karena analisa dilakukan pengenceran sebanyak 2 kali maka konsentrasi 1,2 propandiol menjadi 1.675 µl/ml.

E.2 Perhitungan Yield Produk (%v/v)

$$\begin{aligned}\text{Konsentrasi Produk 1,2 Propandiol} &= 1.675 \mu\text{l/ml} \\ &= 0.001675 \text{ ml/ml}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Konsentrasi awal} &= \frac{\text{volume gliserol}}{\text{volume larutan}} \\ &= \frac{8.4 \text{ ml}}{23 \text{ ml}}\end{aligned}$$

Sehingga Yield produk yang dihasilkan adalah :

$$\begin{aligned}\% \text{ Yield} &= \frac{\text{Konsentrasi produk}}{\text{konsentrasi awal}} \times 100\% \\ &= \frac{0.006175}{\frac{8.4}{23}} \times 100\% \\ &= 0.458615\%\end{aligned}$$

Menghitung dengan cara yang sama untuk variabel lainnya

BIODATA PENULIS



Anita Cahyaningrum, mahasiswi kelahiran Surabaya, 07 Oktober 1994. Penulis telah menempuh Pendidikan formal di TKK Pencinta Damai, SDK Pecinta Damai, SMP Negeri 15 Surabaya, SMA Negeri 15 Surabaya dan D3 Teknik Kimia ITS-Surabaya. Setelah itu, penulis melanjutkan Pendidikan sarjana di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun 2015-2017.

Pada tahun terakhir kuliah, penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material untuk menyelesaikan tugas pra desain pabrik dan skripsi. Melalui bimbingan dari Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Ibu Prida Novarita Trisanti., ST., MT., penulis dapat menyelesaikan tugas pra desain pabrik yang berjudul “**Pra Perancangan Pabrik Portland Composite Cement (PCC)**” serta dengan bimbingan Bapak Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D dan Ibu Prida Novarita Trisanti., ST., MT., mampu menyelesaikan skripsi dengan judul “**Pembuatan 1,2 Propandiol dari Gliserol Melalui Proses Hidrogenolisis Menggunakan Katalis Cu/ZnO dengan Metode *Catalytic Transfer Hydrogenation***” . Penulis dapat dihubungi melalui nomor 081931603529 maupun email : anitachyn@gmail.com.

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan

BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap FAJAR FIRSTYA ADAM, lahir di Kota Bandung, 2 Agustus 1993. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SD Angkasa 3 Bandung, SMP Negeri 5 Bandung, SMA Negeri 9 Bandung. Setelah lulus SMA, penulis mengikuti ujian Seleksi Masuk Universitas Padjadjaran D3 dan diterima di D3 Kimia Industri Universitas Padjadjaran. Setelah lulus

tahun 2014, Di tahun 2015 penulis melanjutkan studi ke Program S-1 Lintas-Jalur Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Pada tahun terakhir kuliah, penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material untuk menyelesaikan tugas pra desain pabrik dan skripsi. Melalui bimbingan dari Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Ibu Prida Novarita Trisanti., ST., MT., penulis dapat menyelesaikan tugas pra desain pabrik yang berjudul **“Pra Perancangan Pabrik Portland Composite Cement (PCC)”** serta dengan bimbingan Bapak Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc., Ph.D dan Ibu Prida Novarita Trisanti., ST., MT., mampu menyelesaikan skripsi dengan judul **“Pembuatan 1,2 Propandiol dari Gliserol Melalui Proses Hidrogenolisis Menggunakan Katalis Cu/ZnO dengan Metode *Catalytic Transfer Hydrogenation*”** Apabila ada saran dan kritik mengenai penulisan dan konten didalam penulisan skripsi ini bisa dikirim ke alamat email fajarfirstya@gmail.com

Halaman Ini Sengaja Dikosongkan